

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Recocido subcrítico de aceros de alta resistencia y estudio
de su comportamiento frente al desgaste
provocado por la combustión de explosivos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Jorge Bermejo Sanz

Directores

**Antonio José Criado Portal
Vladislav Kolarik**

Madrid

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ingeniería Química y Materiales



Fraunhofer

ICT

Recocido subcrítico de aceros de alta resistencia y estudio de su comportamiento frente al desgaste provocado por la combustión de explosivos.

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR INTERNACIONAL

PRESENTADA POR

Jorge Bermejo Sanz

Bajo la dirección de

Prof. Dr. Antonio José Criado Portal

doc. Dr. Vladislav Kolarik

Madrid, 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

CHEMISTRY SCIENCE FACULTY

Chemical Engineering and Materials Science Departament



Fraunhofer

ICT

**Subcritical annealing of high strength steels and study of their
behavior against wear caused by gun powder combustion.**

INTERNATIONAL DOCTORAL THESIS

PRESENTED BY

Jorge Bermejo Sanz

Supervised by

Prof. Dr. Antonio José Criado Portal

doc. Dr. Vladislav Kolarik

Madrid, 2019



UNIVERSIDAD
COMPLUTENSE
MADRID

**DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS
PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR**

D./Dña. Jorge Bermejo Sanz,
estudiante en el Programa de Doctorado de Química Avanzada,
de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de
Madrid, como autor/a de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor y
titulada:

Recocido subcrítico de aceros de alta resistencia y estudio de su comportamiento frente a
desgaste provocado por la combustión de explosivos

y dirigida por: Antonio José Criado Portal y Vladislav Kolarik

DECLARO QUE:

La tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la Ley de Propiedad Intelectual (R.D. legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad del contenido de la tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

En Madrid, a 11 de julio de 2019

Fdo.: _____

Esta DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD debe ser insertada en
la primera página de la tesis presentada para la obtención del título de Doctor.

Agradecimientos

Este trabajo es fruto del esfuerzo y colaboración de muchas personas. A todas ellas, mi más profundo agradecimiento:

En primer lugar, gracias al Fraunhofer Institut für Chemische Technologie, especialmente a Gesa Langer, Willy Eckl y al departamento de Energetische Systeme, por darme la oportunidad de hacer esta tesis en sus instalaciones.

Al Profesor Antonio José Criado Portal, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por su dirección, por su apoyo, su sabiduría y su amistad. Es un privilegio y un placer trabajar a su lado.

Al Catedrático José María Gómez de Salazar y Caso de los Cobos, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, por su ayuda en el laboratorio.

Al Dr. Jochen Neutz por acogerme en su grupo de investigación de Generadores de Gas y Materiales en el Fraunhofer Institut für Chemische Technologie en Pfinztal, Alemania.

Al Dr. Vladislav Kolarik por su consejo y su ayuda desde mi llegada al ICT.

A mis compañeros P. Yurrita, R. Roussel, E. Pietsch, P. Scholz, M. Juez, B. Eickershof, C. EiBler, W. Ehrhardt, G. Schneider, W. Merz y M. Leibold, del ICT y G.W. Q. Mugas de la UCM.

A Katha; a Javi, Alberto, Antonio, Carlos, Mario y Pilar; a Raquel, Erik y Pedro... Gracias por estar siempre ahí.

Y por último a mi familia. Vuestro cariño y confianza es lo que me impulsa cada día.



**Este trabajo ha sido realizado en el Fraunhofer Institut für Chemische
Technologie ICT**

**This research work was carried out at the Fraunhofer Institut für Chemische
Technologie ICT**

A mis padres

Índice de siglas y acrónimos	3
Resumen y conclusiones.....	7
Summary and conclusions	13
Programa y línea de investigación.....	19
1. Estado de la técnica	23
1.1. Introducción	25
1.2. Armas de fuego. Generalidades.	27
1.2.1. Partes de un arma de fuego.....	27
1.2.2. Munición.....	28
1.3. Aceros para cañones y métodos de producción	31
1.3.1. Análisis del ciclo de vida de un material y tratamientos térmicos.....	33
1.4. Fenómenos de desgaste de cañones.....	34
1.4.1. Formas de degradación	35
1.4.2. Consecuencias de la degradación del cañón	39
1.4.3. Métodos de investigación.....	41
1.4.4. Prevención y mitigación.....	41
2. Objetivos	49
3. Tratamiento y caracterización de aceros	53
3.1. Introducción	55
3.2. Material y métodos.....	56
3.2.1. Aceros de gran resistencia	56
3.2.2. Tratamientos térmicos	57
3.2.3. Ensayos mecánicos y preparación metalográfica.....	58
3.3. Resultados	58
3.4. Discusión	71
3.5. Conclusiones	74
4. Cámara de combustión ventilada	75
4.1. Introducción	77
4.1.1. Análisis de partículas propelidas.....	77
4.2. Material y métodos.....	78
4.2.1. Material	78
4.2.2. Métodos de evaluación del desgaste.....	83
4.3. Resultados	85

4.3.1.	Curvas de presión y pérdida de masa	85
4.3.2.	Análisis metalográfico de las boquillas	91
4.3.3.	Análisis metalográfico: comparación con arma de fuego reglamentaria ..	102
4.3.4.	Análisis de partículas propelidas.....	109
4.4.	Discusión	118
4.5.	Conclusiones	125
5.	Modelo de transferencia de calor	127
5.1.	Introducción	128
5.2.	Desarrollo del modelo	128
5.3.	Resultados	133
5.4.	Discusión	136
5.5.	Conclusiones	139
6.	Conclusiones generales.....	141
7.	Investigación y trabajos futuros	145
8.	Bibliografía	149
	Apéndice: Propelentes.....	163

Índice de siglas y acrónimos

Índice de acrónimos

ACV: Análisis del Ciclo de Vida

DB: del inglés «Doubled-Base», explosivo de base doble.

HC-Cr: del inglés «High-Contractile Chromium»

HRC: dureza Rockwell C

HV: dureza Vickers

I: Ímpetu

ISO: International Organization for Standardization

LC-Cr: del inglés «Low-Contractile Chromium»

LOVA: del inglés «LOW Vulnerability Ammunition»

MW: masa molecular promedio

NA: nitroamina

NC: nitrocelulosa

NG: nitroglicerina

NiGu: Nitroguanidina

OSHA: del inglés «Occupational Safety and Health Administration»

OTAN: Organización del Tratado del Atlántico Norte

Q_{exp} : Calor de explosión

REACH: Reglamento de registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias y preparados químicos.

RDX: ciclotrimetilentrinitramina

SB: del inglés «Single-Based», explosivo de base única o simple.

STANAG: del inglés «STANdarization AGreement», acuerdo de estandarización dentro de la OTAN.

TB: del inglés «Triple-Based», explosivo de base triple

TLA: del inglés «Thin-Layer-Activation»

TNT: Trinitrotolueno

Resumen y conclusiones

Recocido subcrítico de aceros de alta resistencia y estudio de su comportamiento frente al desgaste provocado por la combustión de explosivos

Introducción

El desarrollo de nuevos tratamientos térmicos con los que obtener las propiedades mecánicas apropiadas para los aceros y que a la vez resulten en un ciclo de vida más favorable para los productos es un camino para mejorar la sostenibilidad de la industria siderúrgica. Se investigaron distintos tratamientos alternativos de recocido a temperatura subcrítica para los aceros de baja aleación y alta resistencia 42CrMo4 y 30CrNiMo8. Estos se realizan en una etapa, a menores temperaturas y durante menos tiempo que los convencionales, sustituyendo además el temple en aceite típico para estos materiales por temple en agua.

El desgaste provocado por la combustión de explosivos, cada vez más energéticos y agresivos con el acero de los cañones, es una variable que afecta negativamente al ciclo de vida del producto, concretamente en su etapa de uso. Para evaluar los mecanismos que rigen este desgaste se utilizó método estándar de la cámara de combustión ventilada complementado con el análisis de las partículas arrancadas por la explosión durante los experimentos.

Con el objetivo de explicar y predecir el efecto térmico de la combustión de propelentes en la cámara ventilada, se realizó un modelo de transferencia de calor basado en el cálculo del coeficiente de transferencia de calor para distintas mezclas de gases de combustión.

Objetivos

- Desarrollar nuevos tratamientos térmicos para los aceros 42CrMo4 y 30CrNiMo8. Las propiedades mecánicas deben de ser iguales o superiores a las obtenidas por tratamientos convencionales. La huella de carbono de los nuevos tratamientos debe de ser también reducida con respecto a tratamientos convencionales, disminuyendo la temperatura y tiempo del proceso.
- Investigar los mecanismos de desgaste de armas de fuego con el método estándar de la cámara de combustión ventilada. De forma complementaria, se analizan las partículas propelidas durante el disparo desde la cámara de combustión.
- Desarrollar un modelo semi-empírico de transferencia de calor para la predicción del desgaste en los experimentos en la cámara de combustión ventilada.

Resultados

Las muestras de acero 42CrMo4 se trataron a 770 °C durante 25 minutos, seguido de temple en agua. El resultado es una estructura multifásica que consiste en: martensita, perlita irregular, ferrita y bainita superior.

El tratamiento de muestras de 30CrNiMo8 a 730 °C durante 25 minutos y posterior temple en agua resulta en estructuras multifásicas de perlita irregular, martensita y ferrita.

Las propiedades mecánicas de ambos materiales tras el tratamiento de recocido subcrítico se presentan en la siguiente tabla:

Material	Resistencia a la tracción [MPa]	Límite elástico [MPa]	Elongación %	Dureza [HRC]
42CrMo4	924	874	1	43
30CrNiMo8	1043	773	14	37

Los principales mecanismos de desgaste son fusión de material y desgaste adhesivo, siendo los efectos térmicos mucho más severos. Las propiedades mecánicas de los materiales no tienen ninguna influencia en los resultados obtenidos en la cámara ventilada.

Se probaron tres propelentes distintos: pólvora negra, de base simple y de base doble. El mayor desgaste fue causado por el propelente de doble base, seguido por el de base simple y la pólvora negra.

Los resultados de la cámara de combustión son análogos a los encontrados en la región adyacente a la recámara de un arma reglamentaria de la OTAN. En la parte media y final del cañón reglamentario se observaron además en zona media del cañón los efectos del rozamiento entre dos superficies metálicas a velocidades relativas altas pero inferiores a la velocidad crítica para los materiales, y a velocidades relativas superiores a la crítica en boca del cañón.

El cálculo del coeficiente de transferencia de calor para cada gas de combustión está basado en las propiedades químico-físicas de la mezcla, así como en su mecánica de flujo.

Conclusiones

El recocido subcrítico en los aceros de alta resistencia estudiados resulta en materiales multifásicos con propiedades mecánicas del mismo orden de magnitud que las

obtenidas por tratamientos convencionales. El ciclo de vida del recocido subcrítico es más favorable que el del tratamiento convencional para estos aceros debido a la reducción del tiempo y la temperatura de tratamiento, así como a la sustitución del medio de temple.

Los mecanismos principales de desgaste observados son desgaste adhesivo y térmico por fusión de material, siendo los efectos térmicos mucho más severos. Las propiedades mecánicas de los materiales examinados no influyen en el desgaste evaluado por este método.

Los experimentos en la cámara de combustión muestran resultados similares a los obtenidos del análisis de la región adyacente a la recámara de un arma reglamentaria de la OTAN. Este método es adecuado para el estudio tanto de la recámara de un arma de fuego como de la zona adyacente a la misma.

El cálculo del coeficiente de transferencia de calor para las mezclas de gases formadas tras la combustión de explosivos confirma que el propelente más agresivo con el material es a su vez el que presenta el coeficiente de transferencia de calor más elevado.

Summary and conclusions

Subcritical annealing of high strength steels and study of their behavior against wear caused by gun powder combustion.

Introduction

The development of new heat treatments to obtain suitable mechanical properties with a friendlier life cycle is a way for the steel industry for the increase of its sustainability. Different subcritical annealing treatments were investigated for the high strength low alloy 42CrMo4 and 30CrNiMo8 steels. Those treatments were done in one step, with lower temperatures, during shorter periods of time and using water instead of oil as quenching medium.

New generation ammunitions tend to be more erosive than the previous formulations. The wear caused by the combustion of propellants affects the life cycle of the gun barrels negatively. In order to evaluate the wear mechanisms, the standard method of the vented vessel was used, supplemented by metallographical analysis of the samples attached to the vessel and the eroded particles. The results were compared with a NATO standard gun barrel.

In order to predict the thermal effect caused by the combustion of explosives in the vented vessel, a heat transfer model based on the calculation of the heat transfer coefficient was developed for different combustion gas mixtures.

Objectives

- To develop new heat treatments for the steels 42CrMo4 and 30CrNiMo8. The obtained mechanical properties should be equal to or superior compared to the ones achieved by the application of the conventional heat treatment for each material. The carbon footprint of the new treatments should also be reduced by means of lowering their temperature and duration of the process. The consequences of such treatments are a lower production cost and a friendlier life cycle for the materials.
- Investigation of the wear mechanisms of gun barrels with the vented vessel standard method. Complementary, the from the vented vessel propelled metal particles are analyzed. The materials for the study are the 42CrMo4 and 30CrNiMo8 steels.
- To develop a semi-empirical heat transfer model for the wear prediction based on the results obtained in the vented vessel experiments.

Results

Subcritical annealing at 770 °C during 25 minutes of 42CrMo4 steel samples and subsequent water quenching results in a multiphased microstructure which consists of: martensite, irregular perlite, ferrite and bainite.

When treating 30CrNiMo8 steel samples at 730 °C during 25 minutes followed by water quenching, also multiphased microstructures are obtained. In this case, the structure consists of: irregular perlite, martensite and ferrite.

The mechanical properties of both materials after the subcritical annealing appear in the following table:

Material	Tensile strength [MPa]	Elastic limit [MPa]	Elongation %	Hardness [HRC]
42CrMo4	924	874	1	43
30CrNiMo8	1043	773	14	37

Three propellants were tested in the vented vessel: black powder, single base and double base. The experiments show a great thermal shock in the samples, which caused the melting of part of the material, together with adhesive wear. The double base propellant causes the highest wear, followed by the single base and the black powder. The mechanical properties of the materials do not affect the wear results when applying this method.

The results of the vented vessel are similar to the ones observed in the region adjacent to the combustion chamber in a NATO standard gun barrel. The analysis of the gun barrel show also two other effects in the middle section and the end of the barrel, namely the effect of friction between metallic components at different relative velocities: high relative velocity below the critical threshold for the materials for the middle section; relative velocity above the critical one for the materials for the end of the barrel.

The calculations of the heat transfer coefficient for each combustion gas mixture are based on the chemical-physical properties of the mixture as well as on the fluids dynamics.

Conclusions

The new subcritical annealing heat treatments lead to multiphased steels with mechanicals properties in the same range as the ones achieved by the application of conventional heat treatments. The life cycle analysis of the new treatments is more benign due to the reduction of treatment duration and temperature and the substitution of oil for water as quenching medium.

The main observed wear mechanisms are adhesive wear and material fusion, being the thermal effects much more severe. The mechanical properties of the materials do not affect the wear results when applying this method.

The vented vessel experiments show similar results as the ones observed in the region adjacent to the combustion chamber in a NATO standard gun barrel. This method is suitable for the wear and erosion studies in gun barrels' combustion chambers.

The heat transfer calculations for the combustion gas mixture of each propellant confirm that the most erosive propellant is the one whose combustion gases have the higher heat transfer coefficient.

Programa y línea de investigación

Programa y línea de investigación

Este estudio está dividido en siete capítulos principales:

El capítulo 1. *Estado de la técnica* es una introducción general a las armas de fuego, municiones y a las tendencias actuales e históricas con respecto al estudio del desgaste en cañones. También hay una breve introducción al acero, sus tratamientos térmicos y la fabricación de cañones, así como al concepto de ciclo de vida de un material y la importancia de tener en cuenta cuestiones medioambientales a la hora de desarrollar nuevos procesos para aplicaciones industriales.

En el capítulo 2. *Objetivos* se enumeran los objetivos de la investigación. Tanto la industria como la sociedad deben plantear el desarrollo tecnológico prestando especial atención a los costes medioambientales. El análisis del ciclo de vida de cada producto es la herramienta para cuantificar estos costes. En este trabajo se pretende hacer frente al desafío de la mejora del ciclo de vida de un material en sus etapas de manufactura, investigando nuevos tratamientos, y de uso, investigando las formas de desgaste que limitan su vida útil.

El capítulo 3. *Tratamiento y caracterización de aceros* está dedicada a la optimización de los tratamientos térmicos para dos aceros para fabricación de armas de fuego, entre muchos productos, y al estudio de sus propiedades mecánicas. Se incluyen observaciones acerca del ciclo de vida tanto de los tratamientos convencionales como de los alternativos.

En el capítulo 4. *Cámara de combustión* se investigan los mecanismos de desgaste producidos por la combustión de distintos propelentes. Para ello se simulan disparos en una cámara de combustión ventilada modificada para poder adaptar boquillas de distintos materiales por las que saldrá el flujo de gases. De forma complementaria, se analizan las partículas arrancadas de las boquillas durante la explosión.

En el capítulo 5. *Modelo de transferencia de calor* se desarrolla un modelo semiempírico para predecir la agresividad de cada propelente en función de las propiedades físico químicas de los gases que se formen durante la combustión del mismo.

En el capítulo 6. *Conclusiones generales* se resumen las conclusiones de las secciones anteriores, señalando los resultados más destacados de cara a la comprensión de la problemática planteada y al desarrollo futuro.

Para concluir, en el capítulo 7. *Investigación y trabajos futuros* se presenta una posible línea de investigación futura con respecto a los tratamientos térmicos y la reducción de la huella de carbono en la fabricación de aceros, así como en el estudio del desgaste en aceros provocado por la combustión de explosivos.

1. Estado de la técnica

1.1. Introducción

La industria metalúrgica se enfrenta actualmente al desafío de diseñar nuevos procedimientos de fabricación, o de mejorar los ya existentes, bien disminuyendo el consumo energético, bien reduciendo el número de pasos de procesado. Estos nuevos procedimientos buscan reducir costes de fabricación y reducir el impacto ambiental, obteniendo productos de igual o mejor calidad que aquellos obtenidos mediante métodos clásicos. Estas tendencias en la industria vienen además impulsadas por las nuevas normativas de la Unión Europea, como por ejemplo la normativa europea sobre registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas (REACH). Esta legislación tiene la finalidad de «garantizar un alto nivel de protección de la salud humana y del medio ambiente, incluido el fomento de métodos alternativos para evaluar los peligros que plantean las sustancias, así como la libre circulación de sustancias en el mercado interior, al tiempo que se potencia la competitividad y la innovación» y «se basa en el principio de que corresponde a los fabricantes, importadores y usuarios intermedios garantizar que solo fabrican, comercializan o usan sustancias que no afectan negativamente a la salud humana o al medio ambiente» [1].

Para cuantificar el impacto ambiental que suponen los distintos procesos y tratamientos industriales se utiliza el análisis del ciclo de vida (ACV) de un producto y la llamada huella de carbono. En este trabajo por razones operativas se toma la definición del ministerio de medioambiente de la República Federal Alemana [2] que la toma a su vez de la norma ISO/TS 14067:2018 [3]:

«Se denomina huella de carbono a la totalidad de gases de efecto invernadero emitida a lo largo del ciclo de vida de un producto con una aplicación específica y un tiempo de uso definidos. » La suma total de distintos gases se suele estandarizar y estimar como cantidad de CO₂ [2].

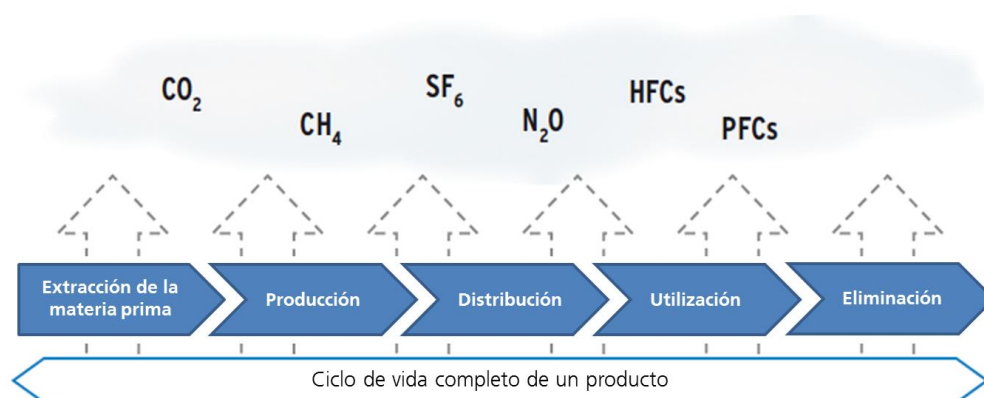


Figura 1: Esquema del ciclo de vida de un producto, desde la obtención de las materias primas para su fabricación hasta su eliminación.

La industria armamentística se enfrenta a estos mismos desafíos generales en la fabricación de nuevos explosivos y otros materiales y, por supuesto, a un desafío más específico: el desgaste que estos nuevos explosivos provocan en el acero de los cañones. Las nuevas municiones, capaces de liberar más energía que sus predecesoras, y los nuevos sistemas armamentísticos con requisitos y condiciones de uso más extremos, provocan que los tubos de acero que componen los cañones sufran un desgaste mayor al hasta ahora registrado e impulsan la investigación en este campo [4] [5].

Un disparo es un fenómeno de muy corta duración, apenas unos milisegundos, en el que el material se enfrenta a condiciones de altas presiones y temperaturas, a una atmósfera compuesta por gases en algunos casos corrosivos y a una fuerza mecánica de rozamiento externa, el deslizamiento del proyectil. Todos estos fenómenos simultáneos hacen que las condiciones en el interior del tubo en un arma de fuego sean de las más exigentes para un material que se conozcan en la actualidad. El estudio de estos mecanismos de desgaste permitiría tomar medidas concretas que aumentasen la vida útil del sistema, mejorando el ciclo de vida del material, bien sea mejorando los aceros ya existentes o empleando materiales nuevos que resulten más apropiados.

Comprender los mecanismos de degradación en estos sistemas es además un paso fundamental en el desarrollo de nuevas municiones. El desarrollo y la producción de nuevas sustancias explosivas es un procedimiento largo y costoso, no exento de riesgos para el personal dada la naturaleza tóxica de los productos intermedios y final y de su violenta reactividad. A los riesgos para la salud hay que añadir los riesgos medioambientales inherentes a la síntesis de estos compuestos químicos orgánicos.

Para optimizar el proceso de desarrollo y fabricación de nuevos explosivos, la predicción de su capacidad de desgaste sobre el acero pasa a ser un objetivo primordial. Si un producto en fase de desarrollo fuese demasiado agresivo con el material, se podría interrumpir su avance tras los correspondientes controles, evitando así sucesivas evaluaciones, como por ejemplo pruebas de fuego real, lo que ahorraría tiempo y costes y aumentaría la seguridad del proceso.

El interés en la degradación de los cañones y las armas de fuego se remonta a siglos atrás. Biringuccio en el siglo XVI comenta los riesgos de desgaste que conlleva utilizar mayor cantidad de pólvora en el caso de que el cañón pierda alcance [6]. Frederick Abel en el siglo XIX hizo referencia la «erosión»¹ del tubo de las armas al desarrollar la cordita [7]. En 1901, Vieille estudia también los efectos erosivos de los explosivos [8], a finales de los años 20 del siglo XX hay otras publicaciones como la Greaves, Abrams y Rees [9] y en los años 40, debido a la Segunda Guerra Mundial, este tipo de estudios se extienden [10] [11] [12] [13] [14]. Se trata de una ciencia profundamente experimental.

¹ Erosión viene entre comillas por ser este el término comunmente utilizado en las fuentes consultadas para describir el fenómeno de degradación de los materiales que componen el cañón. Erosión en sí significa desgaste de un material por abrasión. En el punto 1.4 «Procesos de degradación de armas de fuego» se trata más profundamente de esta cuestión. En todo este trabajo, «erosión», «erosión-corrosión», «desgaste» o «degradación» se utilizan indistintamente.

Dada la cantidad y variedad de aceros, pólvoras, cargas iniciadoras y proyectiles existentes, los mecanismos básicos de desgaste son muy diversos. Se denomina erosividad a la capacidad de una pólvora para arrancar material del cañón al ser detonada dentro del mismo [4]. En base a este concepto, se han desarrollado distintas leyes empíricas, como por ejemplo la enunciada por Lawton [15], que pretenden predecir la cantidad de material que el cañón pierde por disparo efectuado en función de factores como la temperatura adiabática de llama, la composición química del gas producido tras la combustión de la pólvora o la dureza del material que compone el cañón.

En la mayoría de trabajos revisados, el protagonismo lo acapara el propelente utilizado, pero en éste se incluye además un profundo análisis del acero y sus propiedades para entender de la forma más completa posible un fenómeno tan complejo.

1.2. Armas de fuego. Generalidades.

Un arma de fuego es aquella que utiliza pólvora u otra sustancia explosiva para lanzar un proyectil contra un blanco situado a cierta distancia. La pólvora, sustancia propulsante o propelente libera una gran cantidad de gases a alta presión y temperatura en el momento de ser detonada en el interior del cañón (en la recámara, concretamente). La sobrepresión ejercida sobre el proyectil es la fuerza que impulsa al mismo a lo largo del cañón [16]. Esta investigación se centra en el estudio del material del cañón, a la obtención de las propiedades mecánicas adecuadas y a la degradación del mismo por el efecto de los gases liberados por los propelentes. Nos encontramos por tanto, en los dominios de la balística interior. Esta ciencia tiene como objeto el estudio de los fenómenos que ocurren dentro del cañón, desde el diseño del propelente hasta el desgaste del tubo [16].

1.2.1. Partes de un arma de fuego

Las partes principales de un arma de fuego se describen a continuación [16]:

- El cañón (Figura 2) consiste en un tubo, tradicionalmente fabricado de bronce, fundición de hierro o acero por el cual se disparan los proyectiles.
- La recámara es el lugar donde se aloja la carga propulsora (Figura 2).
- El cono de unión es el estrechamiento presente entre la recámara y el comienzo del ánima (Figura 2).
- El cierre sella la recámara e impide la salida de gases (Figura 2).
- El ánima (Figura 3 a) es la parte interior del tubo y comprende desde la boca del cañón (por donde sale el proyectil) hasta el alojamiento del proyectil o hasta el comienzo de la parte rayada en el caso de los tubos rayados.
- El rayado interior del ánima (Figura 3 b) es el conjunto de surcos gracias a los cuales el proyectil adquiere movimiento de rotación. Este movimiento estabiliza el vuelo del proyectil por efecto giroscópico una vez éste ha salido por la boca del cañón.

- El calibre es el diámetro interior del tubo. Si el ánima está rayada, se mide entre los campos, es decir, desde la cima de los surcos (Figura 3 b) y no desde el fondo de los mismos.

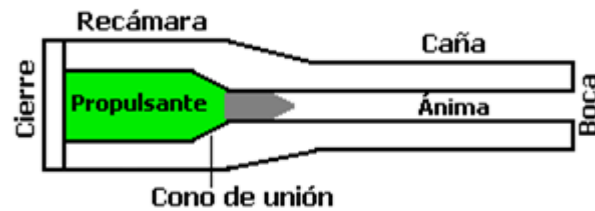


Figura 2: Esquema de un cañón con sus partes principales [16]

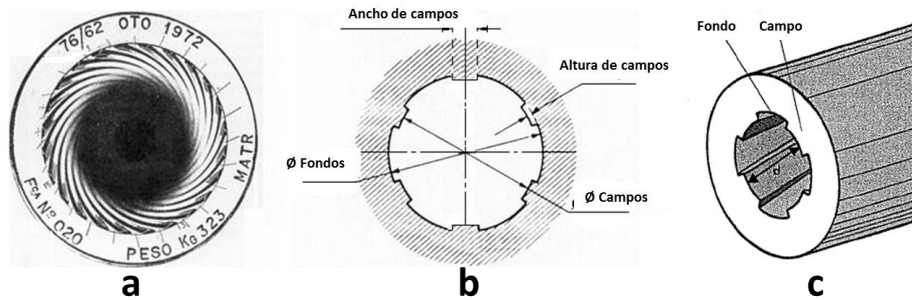


Figura 3: (a) vista del ánima del cañón Oto-Melara 76/62 desde la boca [16] (b) sección transversal de un cañón rayado [16] y (c) esquema de la boca de un cañón rayado [17].

1.2.2. Munición

Se denomina munición a la carga disparada con un arma de proyectiles. La munición de un arma de fuego tiene tres componentes principales que juntos componen el cartucho: proyectil, propelente y estopín o carga iniciadora. Los tres componentes están total o parcialmente contenidos en el casquillo o vaina (Figura 4). En el caso de la artillería de campaña, el proyectil se encaja en el cañón y posteriormente se carga la recámara con los saquitos de propelente. Proyectil y explosivo no vienen contenidos en una vaina, como sí es el caso de cañones de armas ligeras o cañones de tiro tenso como los de los carros de combate anticarro. Si el propelente está integrado en el proyectil y ambos se lanzan juntos, nos encontramos ante otro tipo de munición: un cohete [17]. En armas de gran calibre es común encontrar en el proyectil una banda de metal blando acoplada alrededor del mismo. Esta parte se llama banda de rotación y cumple la función de sellar el escape de gases entre la pared del cañón y el proyectil e inducir el movimiento rotatorio al mismo [18]. Este escape de gases no se debe al desgaste previo del ánima sino al hecho de que estos proyectiles son de un calibre menor al del cañón. Esta banda de rotación puede provocar otros problemas de desgaste [18] [19] para los que se investigan soluciones [20] aunque en este trabajo no se analizan.

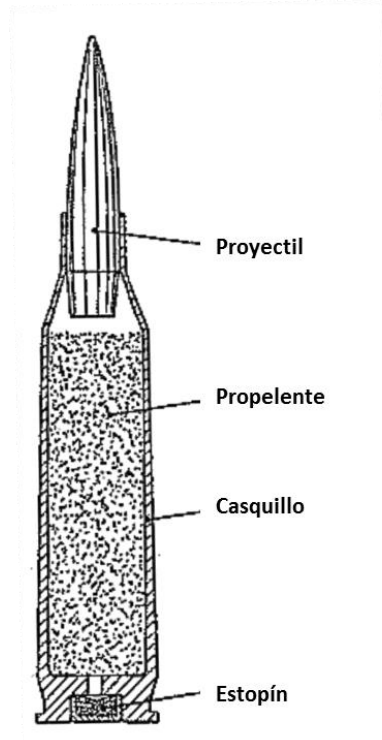


Figura 4: Cartucho y sus partes [17].

1.2.2.1. **Propelente**

La pólvora, propelente o propulsante es el material que tiene como función acelerar al proyectil. Para ello al reaccionar libera una gran cantidad de gases en un corto periodo de tiempo y en un volumen pequeño. De esta forma, se consigue que la presión aumente lo suficiente grande para empujar al proyectil. Las sustancias que se emplean como propelente son fácilmente inflamables, pero para la reacción normal de combustión no hay cantidad suficiente de oxígeno en un volumen tan pequeño. Es por eso que la sustancia debe de tener en su composición la cantidad requerida de oxígeno [17].

Las sustancias inflamables que contienen mediante enlace químico el oxígeno necesario para su combustión se denominan explosivos. Se clasifican en detonativos y deflagrantes. La diferencia es la velocidad a la que se produce la combustión del material. Las sustancias deflagrantes (por ejemplo la pólvora negra) se queman a una velocidad de un orden de magnitud de milímetros a centímetros por segundo, mientras que las detonantes lo hacen a kilómetros por segundo. La velocidad de combustión depende de la presión, por lo que sustancias en principio deflagrantes pueden en las condiciones adecuadas detonar (como por ejemplo la misma pólvora negra). La reacción puede ser iniciada de distintas formas en función de la sustancia. Hay sustancias explosivas que requieren una fuente externa de calor, mientras que otras reaccionan ante energía mecánica, como impactos (como la nitroglicerina) o rozamiento (como el TNT) [17].

Los datos de interés para caracterizar un propelente son los siguientes [17]:

- El calor de explosión (Q_{exp}): energía liberada durante la combustión de un kilogramo de sustancia. Se mide en J / g o en kJ / kg.
- El volumen específico de gas: cantidad de gas que genera la quema de un gramo de sustancia.
- La temperatura de explosión: la temperatura medida durante la quema del explosivo a volumen constante.
- La temperatura adiabática de llama: es la temperatura alcanzada al producirse la combustión sin ganancia o pérdida de calor.
- La temperatura de autoignición: la temperatura a la cual el explosivo comienza a reaccionar.

El factor más influyente en el desgaste de cañones es precisamente el tipo de propelente con el que se dispara [4]. Una clasificación general de propelentes basada en su composición sería la siguiente [21]:

- De base simple (SB): el componente único y principal es la nitrocelulosa (NC). Su balance de oxígeno es negativo, por lo que en sus gases de combustión hay presentes una considerable cantidad de monóxido de carbono e hidrógeno.
- De base doble (DB): contienen distintas proporciones de NC y de nitroglicerina (NG). La NG tiene un balance de oxígeno positivo, que genera más proporción de dióxido de carbono y vapor de agua en sus gases de combustión, además de una mayor temperatura adiabática de llama.
- De base triple (TB): además de NC y NG, contienen una cantidad considerable de nitroguanidina (NiGu). Otra posibilidad es que en vez de NiGu, en su composición esté presente algún tipo de nitramina (NA). Tanto NiGu como NA generan una mayor proporción de nitrógeno durante su combustión. Su balance de oxígeno negativo genera menores temperaturas adiabáticas de llama.

1.2.2.2. **Iniciador**

El iniciador o carga iniciadora es el explosivo que se utiliza para iniciar la combustión de otro explosivo o propelente. La reacción del iniciador provoca un aumento de la presión y de la temperatura (en algunos casos generando también partículas calientes) lo que a su vez inflama al resto de explosivos y facilita su detonación. El artificio donde se encuentra el iniciador es el estopín. Las cargas iniciadoras suelen ser sustancias explosivas sensibles al impacto o al rozamiento y están presentes en muy poca cantidad. Los explosivos más comunmente utilizados a lo largo del tiempo han sido el fulminato de mercurio, el nitrato de plomo, el tetraceno y el trinitroresorcinato de plomo [16] [17]. Las sustancias que contienen plomo o mercurio en su composición son contaminantes y perjudiciales para la salud. Es por esto que en la actualidad se utilizan sustancias pirotécnicas compuestas por un oxidante como nitrato o perclorato de potasio y un combustible bien metálico como titanio, zirconio o boro, o bien en forma de hidruro metálico como hidruros de titanio (II) o de zirconio. Sin embargo, la normativa REACH también afecta a iniciadores modernos como los percloratos, por lo que la búsqueda de

compuestos alternativos es un tema de gran actualidad. En Estados Unidos se utilizan iniciadores como azida de plomo o estifanato de plomo [22].

A pesar de la poca cantidad de iniciador en relación con la masa total de explosivo en el cartucho, la influencia del mismo en la capacidad degradativa de la munición no es despreciable [23] [24].

1.3. Aceros para cañones y métodos de producción

Aunque en el pasado se utilizaron otros materiales como bronce o fundición de hierro, hoy en día el acero es el material de fabricación de cañones por excelencia debido a su versatilidad y sus excelentes propiedades mecánicas.

Existen distintos aceros que se pueden utilizar en la fabricación de armas ligeras: aceros al carbono templables, aceros de gran resistencia y baja aleación o aceros de alta aleación. Estos aceros se clasifican en función de las propiedades mecánicas en cuatro clases distintas según la norma austriaca ÖNORM S1205 de diciembre de 2013 [25] (Tabla 1)

Tabla 1: Clasificación de materiales para la fabricación de armas ligeras en función de sus propiedades mecánicas.

Clase	Tipo de acero	Resistencia a la tracción (MPa)	Límite elástico (MPa)
A*	Acero al carbono	800 – 950	550
B	Acero de baja aleación	800 – 1000	700
C	Acero de alta aleación	850 – 1050	750
D	Aleaciones especiales y superaleaciones	≥ 1050	1000

*No indicados para presiones máximas ≥ 4150 bar

Otras fuentes incluyen además valores de elongación, además de resistencia a la tracción y límite elástico requeridos en un cañón [26]:

- Resistencia a la tracción: 800 - 1050 MPa
- Límite elástico: 750 MPa
- Elongación: 10 - 15%

Las variables a tener en cuenta para el cálculo del espesor de pared del cañón son: el tipo de material, la presión máxima en el tubo y las dimensiones de la cámara de combustión.

Los aceros más utilizados para la fabricación de cañones son los llamados aceros de gran resistencia. Su resistencia mecánica varía entre los 700 y los 1700 MPa. Resultan más económicos que los aceros de alta aleación y su superior templabilidad aventaja a los aceros al carbono.

Se trata de aceros de baja aleación cuya composición se caracteriza por tener entre el 0,25 y el 0,45 % en masa de carbono y cromo, níquel y molibdeno como elementos de aleación más comunes. La presencia de otros elementos de aleación como silicio, wolframio, manganeso, etc. es también posible. La suma de los distintos elementos no supera en todo caso el 4 – 5 % en masa. La mezcla de los tres elementos cromo, níquel y molibdeno es especialmente beneficiosa al combinarse los efectos de los aleantes de forma complementaria, pero existen distintas formulaciones que combinan estos u otros elementos satisfactoriamente [27].

La fabricación de cañones comienza con la obtención de la barra con la longitud deseada. Esta barra ya viene tratada y tiene las propiedades mecánicas apropiadas. A partir de aquí existen dos posibilidades. La primera consiste en taladrar la barra, pulir el interior hasta alcanzar la rugosidad deseada, trabajo del exterior por torneado para alcanzar las tolerancias requeridas en cada caso, forja en frío del interior y acabado final del exterior [26]. Esta vía es laboriosa, costosa y se utilizan productos contaminantes y perjudiciales para la salud. La segunda vía consiste en, una vez obtenida la barra, taladrar la misma con ojivas especialmente diseñadas, seguido del acabado externo y la forja en frío del interior [26]. Esta segunda vía permite evitar la etapa de pulido del interior del tubo y disminuye por tanto el consumo de productos químicos como plomo o aceite mineral y material abrasivo [26] y al usar ojivas el desgaste de las brocas de carburo de wolframio es menor [28]. El tratamiento final de las barras acabadas suele ser un recocido para liberar el estrés de las mismas [26].

Las dos causas principales que fuerzan la retirada de servicio del cañón de un arma son el desgaste y la fatiga del material. Desde el punto de vista del diseño de un cañón, el desgaste es preferible a una ruptura por fatiga, que puede resultar catastrófica y pone en peligro a los operarios [15] [29]. En la Tabla 2 se observan ejemplos de distintos aceros para la fabricación de cañones.

Tabla 2: Ejemplos de aceros para la fabricación de armas ligeras según la norma austriaca ÖNORM S 1205 de diciembre de 2013 [25].

Tipo de acero	Ejemplos
Acero al carbono	C45E, C60E
Acero de baja aleación	34CrNiMo6, 30CrNiMo8, 42CrMo4, 51CrV4, 65CrV4
Acero de alta aleación	X39CrMo17-1, X50CrMoV15, X38CrMoV5-1

1.3.1. Análisis del ciclo de vida de un material y tratamientos térmicos

Para evaluar el impacto medioambiental de la fabricación de acero (y de cualquier producto) hay que tener en cuenta la totalidad del ciclo de vida del material. Esto no incluye solo el coste de producción, sino también los costes de extracción de las materias primas, manufactura, uso, reutilización, reciclado y eliminación (Figura 5). El análisis del ciclo de vida (ACV) es una herramienta que permite cuantificar la contaminación que produce un proceso industrial [30]. Esta evaluación del ciclo de vida completo de un producto se conoce como «de la cuna a la tumba» [31].

Las normas dedicadas a la correcta realización de los ACV son las normas ISO 14040 [32] e ISO 14044 [33].



Figura 5: Ciclo de vida del acero [34].

El tratamiento térmico en la fabricación de cañones es un paso importante en la producción de la barra maciza por un lado y en la liberación de los esfuerzos que puedan quedar en el tubo una vez fabricado por el otro lado.

En líneas generales, para un acero al cromo – molibdeno, las propiedades enunciadas en el punto anterior se consiguen tras el temple desde 870 / 890 °C en aceite y un revenido a 500 / 650 °C con enfriamiento al aire. Para un acero al cromo – níquel – molibdeno la temperatura de temple es de 820 / 840 °C y el enfriamiento es también en aceite, mientras que el revenido es el mismo que en el caso anterior [35].

El desafío medioambiental que se presenta a la hora de fabricar piezas de acero consiste en el empleo de menores temperaturas de tratamiento, así como poner atención a los medios en los que se realiza el temple. El consumo energético para alcanzar temperaturas tan altas en hornos no es en absoluto desdeñable. Los enfriamientos desde temperaturas tan altas en medios como el aceite mineral causan la formación de gases [36] además de provocar un problema medioambiental de contaminación de acuíferos por escape involuntario [37]. Es por ello que esta investigación pretende desarrollar nuevos tratamientos térmicos de menor impacto ambiental obteniendo aceros con las propiedades mecánicas requeridas en la aplicación o incluso mejores.

El desarrollo de nuevos tratamientos térmicos que requieran menores tiempos y temperaturas de tratamiento y que sustituyan el aceite mineral por otro medio de temple menos contaminante influirían en la etapa de manufactura del material. La evaluación del ciclo de vida en esta etapa se limita al nivel conocido como «de puerta a puerta» [31].

1.4. Fenómenos de desgaste de cañones

Dentro del marco de las armas de fuego, se denomina erosión al proceso de degradación de la misma. Erosión en sí es el proceso de desgaste que se produce en la superficie de un material debido al rozamiento o impacto de partículas sólidas, líquidas o gaseosas [38]. Esta degradación mecánica se ve potenciada en muchos casos por la acción corrosiva de otros elementos presentes en el medio. En el ámbito de las armas de fuego esta definición es más amplia, aglutinando todas las formas mecánicas, químicas y térmicas por las que el material se deteriora.

Los procesos de degradación del cañón de un arma de fuego tienen su origen en diversos efectos [4] [39]:

1. Desgaste mecánico por el rozamiento del proyectil y las partículas arrastradas por el flujo de gases con la pared interior del ánima.
2. Choque térmico debido a la quema de los propelentes, lo que implica la liberación de gases a muy alta temperatura y presión en un periodo que dura apenas unos milisegundos.
3. Reacción de los componentes de los gases de combustión con el material base.

Puesto que las condiciones de presión, temperatura y velocidad del proyectil dentro del tubo que compone el cañón del arma no son homogéneas a lo largo del mismo en el momento del disparo, los mecanismos de degradación variarán en función de en qué posición del mismo nos encontremos. En la región cercana a la recámara, donde se produce la quema del propelente, el choque térmico y la presión de los gases serán mayores que en la región de salida del proyectil. En esta zona debido a las altas temperaturas se espera una mayor degradación que en la boca del arma, donde el mecanismo puramente mecánico se impone [16] [39] [40]. Las zonas que sufren un mayor desgaste son la boca del cañón y la zona cercana a la recámara donde comienza el rayado y donde se encuentra el cono de unión [15]. El desgaste es mayor en la zona cercana a la recámara [29] [41] (Figura 6). En el caso de que el ánima esté rayada, se forman grietas tanto en los campos como en los valles [26] [29], situándose la zona de aparición preferencial de las mismas a lo largo de la intersección entre campo y valle [26]. Sin embargo, la mayor pérdida de material por desgaste se produce en la superficie de los campos y no tanto en los valles [29].

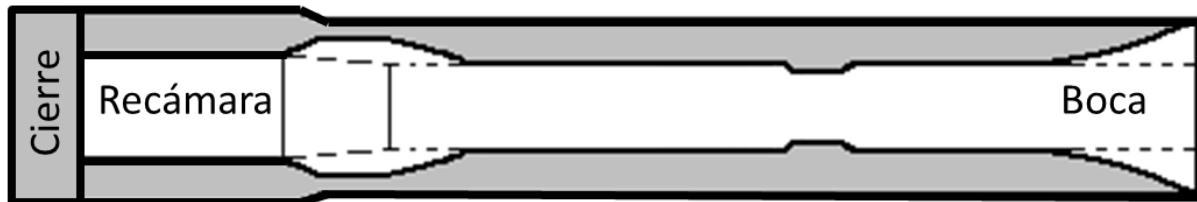


Figura 6: Esquema de un cañón con las zonas de mayor desgaste [16].

1.4.1. Formas de degradación

1.4.1.1. Desgaste por rozamiento

El desgaste por rozamiento está causado por el paso del proyectil, de plomo con envuelta de cobre, generalmente, y otras partículas sólidas arrastradas por el flujo de gases a lo largo del ánima de acero. Las superficies metálicas son muy rugosas a escala microscópica y está demostrado que tanto el coeficiente de rozamiento como la resistencia al desgaste de dos materiales rozando entre sí depende de la rugosidad inicial de sus superficies [42]. Este rozamiento se produce a velocidades de deslizamiento relativas. Si la velocidad es baja, los coeficientes de fricción son elevados y si la velocidad aumenta los coeficientes de fricción disminuyen. A velocidades bajas, el metal más blando se deforma plásticamente y pequeñas partículas son arrancadas de su superficie para quedar libres o incrustarse en el material duro [43]. Si la velocidad va aumentando, la superficie del material más blando se funde y actúa como lubricante [43]. Si la velocidad aumenta aún más y supera cierta velocidad crítica, no hay tiempo para que la deformación plástica tenga lugar. En ese caso el metal se comporta como un sólido frágil y se desintegra formando un polvo muy fino [43]. La fusión de la pared interior del cañón está documentada, aunque no es un fenómeno que se suele observar [15].

El desgaste provoca la pérdida de masa y de volumen del material metálico entre las superficies en movimiento que estén en contacto directo [43]. Las consecuencias del

desgaste son la reducción de la efectividad de la maquinaria y las partes mecánicas y el consiguiente aumento de los costes de reparación y sustitución de piezas [42], lo que supone un coste tanto económico como medioambiental.

Los diferentes tipos de desgaste se pueden dar por separado o simultáneamente y son [43]:

- Desgaste adhesivo: se produce cuando partículas del material más blando se adhieren al material más duro. Esta adhesión se produce por soldadura (fría o caliente) y es el cizallamiento de estas microsoldaduras lo que produce el desgaste, que resulta en la pérdida de material para el conjunto.
- Desgaste abrasivo: se produce por arranque de material en forma de partículas duras y pequeñas. Estas partículas presentan un área de rozamiento muy pequeña, con lo que las presiones que ejercen son muy grandes. Debido a las presiones pueden ser trituradas, dando lugar a partículas abrasivas más pequeñas de bordes agudos. Además del tamaño de la partícula, el número de aristas así como la carga aplicada son otras variables que influyen en el desgaste. El desgaste abrasivo se produce por tanto por microdesprendimientos, microsurcos, microfatiga o microfractura [44] y dependen de la dureza del material, de su fuerza y de la cantidad de las fases duras que haya presentes. Al desprendimiento de material hay que añadir la deformación plástica que lo acompaña.
- Desgaste erosivo: se debe al rozamiento de una superficie dura con un fluido en movimiento que transporta partículas sólidas. Si el flujo es paralelo a la superficie, el desgaste se presenta en forma de líneas muy finas. Si es perpendicular a la superficie se formarán cavidades. Si el flujo impacta la superficie con cierto ángulo, el desgaste se manifiesta en forma de pequeños arañazos.
- Desgaste corrosivo: consta de dos fases. En la primera se produce una reacción química o un cambio de fase que altera las propiedades químicas de la superficie, dando lugar a nuevos productos. La segunda fase consiste en el desgaste de los productos formados. En la mayoría de los casos, los nuevos productos son más duros y frágiles que los productos originales y forman una capa resistente al desgaste. Esta va reduciendo su espesor hasta cierto límite a partir del cual comienza el desprendimiento de partículas por fricción.
- Desgaste por fatiga: puede producirse por fatiga mecánica o térmica. La fatiga mecánica se da entre superficies de componentes en traslación pura que soportan cargas cíclicas elevadas (como los cojinetes de los motores diésel de los camiones). El resultado es la aparición de grietas o cavidades en la superficie del metal. La fatiga térmica se da en materiales frágiles (como los cerámicos) cuando se someten a temperaturas elevadas. La expansión térmica de estos materiales genera esfuerzos de tracción que provocan la aparición de grietas perpendiculares a la dirección de deslizamiento. Se da en componentes en traslación o deslizamiento puro a velocidades elevadas, con o sin lubricación.

Dentro de todos los tipos de desgaste, cabe destacar que aproximadamente el 50% de todo el desgaste en aplicaciones industriales es causado por fenómenos de desgaste abrasivo [45].

Otro fenómeno observado en cañones después de estar en servicio es la fragilización por metal líquido [46]. El cobre presente en el proyectil o en algún componente del mismo, puede quedar quimisorbido en las grietas formadas, facilitando la progresión de las mismas [39] [47].

1.4.1.2. **Efecto directo de la combustión del propelente**

En un arma de fuego las presiones y temperaturas son muy altas y el flujo de gas se produce a altísimas velocidades. Es por ello que tanto el choque térmico como la corrosión química pueden jugar un papel destacable en el desgaste y que vale la pena analizar con más profundidad.

Al analizar la influencia de los factores térmico y químico en el desgaste, los dos posibles mecanismos son [48] [49]:

1. El factor térmico es el principal modo de desgaste. Se produce sin reacciones químicas gas-metal. Los gases a alta temperatura transmiten parte de su energía térmica, parte del material se funde y es arrastrado por la misma corriente de gases y el proyectil.
2. Mecanismo controlado por las reacciones químicas entre los gases calientes y el acero. Los productos de reacción son después fundidos o arrancados y arrastrados.

Estos mecanismos son desde hace tiempo objeto de discusión debido a su complejidad. Autores como Bracuti y Field [50] sostienen que la frontera entre ambos mecanismos se sitúa a partir de cierta presión límite. En regímenes de alta presión (3790 - 6550 bar [50]), el calentamiento ocurriría a mayor velocidad, con lo que el mecanismo de fusión y arrastre se impone. Esto se debe a que la temperatura alcanzada en la superficie del material supera su temperatura de fusión (que para el acero es de entre 1400 y 1500 °C). A presiones menores, la superficie del cañón no alcanza la temperatura de fusión y la pérdida de masa de material observada se achaca a las reacciones químicas que tienen lugar [15] [50].

Sin embargo, los factores químico y térmico no son los únicos relacionados con la combustión del propelente. El flujo de gases es una variable a tener en cuenta, hasta tal punto que para autores como Mukunda y Paul el proceso está exclusivamente controlado por dinámica de fluidos, independientemente de la presión, y que el efecto químico no tiene efectos importantes [51].

1.4.1.2.1. **Choque térmico**

Históricamente, la temperatura adiabática de llama es el factor más importante en la erosividad de un propelente [52], aunque existen ejemplos (propelentes basados en

nitraminas) que presentan una mayor erosividad que propelentes basados en otros compuestos aun teniendo una menor temperatura de llama [53]. Los gases calientes, las partículas sólidas (provenientes de la combustión incompleta del propelente), las reacciones químicas que se puedan producir y el rozamiento del proyectil pueden transmitir parte de su energía térmica al acero [29] [54], provocando cambios en su microestructura y sometiendo al material a ciclos de estrés térmico. Las temperaturas que alcanzan los gases dentro de un cañón pueden llegar a superar los 2700 °C [39]. Dada la corta duración de un disparo (apenas unos milisegundos), la temperatura superficial del acero no llega a alcanzar la temperatura de los gases de combustión. En armas que operan en régimen de alta cadencia de fuego, tampoco se alcanza la temperatura de los gases, pero la superficie del acero sí puede superar los 750 °C [21] [41] [55] llegando incluso a alcanzar los 1300 °C [15] con una transferencia de energía térmica estimada en 1 J / mm² [56] [57]. A estas temperaturas se producen cambios de fase en el acero, lo que supone un cambio de las propiedades mecánicas que puede agravar el problema del desgaste [10]. A las partículas que pueden ser arrancadas se une la aparición de zonas puntuales con material fundido debido a las altas temperaturas. Este material es a su vez arrastrado fuera del cañón por el proyectil o los gases [48].

La transmisión de calor de los gases al material se produce por convección forzada y está favorecida por la gran turbulencia con la que fluyen los gases [39] [50].

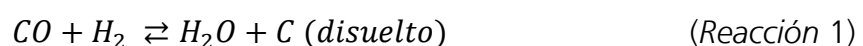
En general, las especies moleculares de menor peso molecular (hidrógeno, por ejemplo) transmiten el calor de forma más efectiva, con lo que una mayor presencia de estas especies tras la quema del propelente resultará en una mayor transferencia de calor y por tanto en una mayor degradación [29] [50].

1.4.1.2.2. **Reactividad de los gases**

Aunque la temperatura de los gases producidos durante un disparo y su efecto térmico en el acero sean frecuentemente tratados como el factor más importante con respecto a la erosividad de un propelente [55] [58] [59], las reacciones químicas entre el acero y los gases generados son considerados por diversos autores como un factor importante en el desgaste de un cañón. Los gases liberados durante un disparo están compuestos generalmente por una mezcla de monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, agua y nitrógeno. Las proporciones en las que cada uno de estos compuestos será producido estará en función de la composición química del propelente empleado [39].

Las reacciones entre los gases de combustión y el acero comúnmente consideradas como importantes son: carburación, oxidación y nitrificación [60] [61].

Las reacciones más importantes que tienen lugar durante la carburación y que podrían darse en el interior de un cañón son las siguientes [7], [61], [62]:





La reacción 3 está favorecida por la captura de oxígeno atómico por parte de la molécula de hidrógeno:



El aporte de carbono se produce en la superficie del acero, desde donde puede difundir hacia el interior de la matriz. El endurecimiento del acero se produce por solución sólida de carbono en la matriz de hierro y por la formación de cementita (Fe_3C). La reacción de formación de cementita es la siguiente:



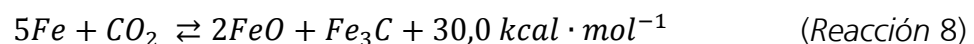
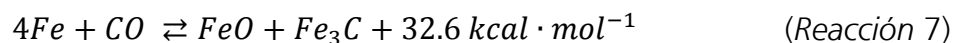
La descomposición de monóxido de carbono en la superficie del material es la principal vía de suministro de carbono al acero.

Las sustancias oxidantes, como dióxido de carbono, presentes en la atmósfera pueden llegar a oxidar al sustrato a través de la siguiente reacción:



El óxido de hierro, frágil y con un punto de fusión más bajo ($1377^\circ C$), es susceptible tanto de ataque térmico como mecánico.

Kimura [55] propone otro mecanismo por el cual se pueden formar tanto monóxido de hierro como cementita:



Ambas reacciones son fuertemente exotérmicas, lo que favorecería la fusión de parte del material al liberar energía. Propelentes que producen mayores temperaturas tienden a liberar más dióxido de carbono, con lo que la reacción 8 estaría más favorecida.

1.4.2. Consecuencias de la degradación del cañón

Los procesos de erosión en estos sistemas dan lugar a regiones con daño superficial como microfusiones, desprendimiento de material y/o desgaste de la pared interior y del

rayado [15], además de aumentar el diámetro interior del cañón en la zona cercana a la recámara [4] [15]. En la superficie del ánima pueden formarse nuevos compuestos. A más profundidad en el material aparecen cambios microestructurales. Se estima que los valores típicos de desgaste son de entre 0,1 y 200 μm de aumento de diámetro por disparo [15] [29], aunque otras fuentes lo estiman en alrededor de 1 μm de espesor perdido por disparo en artillería fija y de entre 5 y 20 μm en el caso de tanques [63].

Las principales consecuencias asociadas al desgaste son la reducción de la vida útil del material y la disminución de sus prestaciones [39] [41] [56].

- La disminución de la vida útil implica un incremento considerable en los costes de mantenimiento, al tener que ser sustituidas las piezas dañadas. Es destacable en el caso de las armas que operan en regímenes balísticos de alto rendimiento, cuyo desgaste es más significativo debido precisamente a sus condiciones de operación. Si con propelentes convencionales se podían hacer en torno a un millón disparos antes de tener que cambiar el cañón de una ametralladora pesada, con los nuevos propelentes desarrollados los primeros problemas aparecen tras apenas unos miles de disparos.
- La disminución de las prestaciones se traduce en la reducción de la capacidad operativa de los sistemas. Si la degradación del material es tal que da lugar a un aumento del diámetro interior del tubo, esto puede provocar que la obturación entre el proyectil y las paredes del tubo pierda efectividad. Si el espacio que queda entre el proyectil y el espacio interior del tubo aumenta, los gases a alta presión pueden escapar hacia la salida del cañón sin empujar al proyectil o sin alcanzar la energía de propulsión de diseño. Las consecuencias inmediatas son una caída de la presión tras el proyectil y por consiguiente una disminución de la velocidad inicial del mismo, lo que a su vez implica una disminución del alcance, de la precisión y de la capacidad de perforación del proyectil [39] [64]. Esta mala obturación provoca a su vez un aumento de la temperatura de los gases al filtrarse entre la pared del tubo y el proyectil [65]. Fallos en la espoleta, reducción de la resistencia a la fatiga del material por los cambios en las propiedades del mismo y la producción de un mayor destello en la boca del cañón al disparar son otros efectos negativos debidos a la erosión [39].

El límite de degradación tolerable en un arma es función directa de los requerimientos de precisión de la misma. Por ejemplo, algunos sistemas de fuego indirecto (aquellos que no requieren que exista línea de visión entre el arma y su objetivo) como la artillería de campaña toleran hasta un 8 - 10% de aumento del diámetro interior del tubo, mientras que los cañones empleados en tanques, de tiro tenso, toleran en líneas generales un máximo de entre un 0,5 - 1% [15] [29] [39]. En el caso de las armas de pequeño calibre, los soldados llevan un segundo cañón para montar en el arma precisamente para minimizar los problemas derivados del desgaste [66].

En cuanto a costes se refiere, la sustitución de un solo cañón de calibre 155 mm debido al desgaste supera los 70,000 \$ [5].

1.4.3. **Métodos de investigación.**

La observación directa de cañones ya utilizados y erosionados es una buena fuente de información [29]. Cuenta con la desventaja de que muchas veces se ha usado el mismo cañón para disparar distintas municiones, por lo que los mecanismos de desgaste pueden variar. En estos casos proporcionan valiosa información cualitativa.

Un método de investigación ampliamente utilizado para medir la erosión de los propelentes es el de la cámara de combustión ventilada [15] [29] [39] [48] [50] [63] [67]. Con este método se pretende simular un disparo. Presenta el inconveniente de que separa el efecto termoquímico de los gases del efecto mecánico de la bala viajando a través del tubo [48]. En este tipo de experimentos, se hace pasar la corriente de gases calientes a través de una abertura de una placa o boquilla del material a estudiar. Estas placas son intercambiables y tras cada disparo, o tras determinado número de disparos, se pesan para evaluar la pérdida de masa. Cuanta más masa hayan perdido en relación a la masa de propelente empleado [24], más erosivo será el propelente estudiado. El desgaste medido con este tipo de experimentos difiere del desgaste real de un cañón [15] [39].

Para separar el efecto térmico del resto de posibles mecanismos de desgaste, se utiliza el método de calentamiento de las probetas a estudiar con ayuda de un láser [29] [57] [68] [69] [70]. Este método replica el rápido calentamiento que se produce en el interior de un cañón.

Un método para medir el espesor de pared desgastado tras cada disparo es el llamado «Thin-Layer Activation» (TLA) [21] [71]. Consiste en la irradiación con un haz de neutrones del punto en el que se desea medir el desgaste y el análisis de su actividad con un fotomultiplicador a medida que se produce el mismo.

La utilización de programas informáticos para la creación de modelos que expliquen los distintos fenómenos que tienen lugar en el sistema es un recurso de actualidad: aparición de grietas en el recubrimiento de un cilindro hueco [72] (2015), cálculos de estrés termo-mecánico inducidos en el cañón durante el disparo [73] (2016) e interacción proyectil-pared interna del cañón [54] (2017)

1.4.4. **Prevención y mitigación.**

Existen distintas vías para minimizar en lo posible la erosión en los cañones, que pueden ser clasificadas como activas o pasivas [56]. Dentro de los métodos pasivos están incluidos: los recubrimientos o «liners» [39] [74] [75], que aíslan al acero de la atmósfera erosiva y disminuyen la transferencia de calor; modificar los propelentes, ya sea cambiando su composición química para generar menor cantidad de los gases más agresivos químicamente o mediante la incorporación de aditivos que disminuyan, por ejemplo, la transferencia de calor [39] [56] [64] [75]. Los métodos activos incluyen sistemas de enfriamiento tales como el diseño de cañones con surcos o aletas radiales o

longitudinales capaces de disipar el calor o bien el empleo de un fluido para forzar el intercambio de calor [56] [75].

1.4.4.1. **Propelentes alternativos y aditivos.**

Una forma utilizada, aunque no del todo comprendida, para minimizar el desgaste de un cañón es el uso de aditivos en los propelentes. La hipótesis más aceptada es que disminuyen la transferencia de calor de los gases al acero. Estos mecanismos protectores podrían ser: la formación de un gas de menor temperatura en la superficie del material, la disminución de la turbulencia y por consiguiente del coeficiente de transferencia de calor en la zona de capa límite, la absorción de parte del calor por el aditivo o la formación de una capa aislante protectora en la superficie [56].

Un ejemplo de aditivo es el conocido comúnmente como «aditivo sueco». Compuesto por un 45% de dióxido de titanio y un 55% de cera de parafina, supone el 3% en peso del propelente. Se aplicaba sobre un paño que se insertaba en el cartucho antes de rellenarlo con el propelente. El mecanismo de actuación propuesto no está perfectamente descrito, pero consistiría en la evaporación del aditivo, lo que generaría una nube de gas más frío que envolvería al gas de combustión a lo largo del tubo, reduciendo por tanto el intercambio de calor. Los resultados con este aditivo son especialmente buenos con el propelente de triple base M392 para el cañón de calibre 105, pero no son extrapolables a otras municiones. El polvo de talco también es un aditivo válido [15] [76], pero no tan efectivo si se mezcla con el propelente [64] [50].

El uso de otros óxidos, sulfatos o silicatos que de algún modo minimicen la transferencia de calor es otra posibilidad [75]. En este caso, el cañón quedaría aislado térmicamente por una capa de óxidos metálicos que se depositaría durante el disparo. También es posible que estos óxidos se queden adheridos o que rellenen posibles grietas o picaduras que aumentarían aún más la turbulencia del flujo [50]. En el caso de los aditivos de nitruro de boro [5], el concepto se basa en la difusión de boro al interior del sustrato, lo que mejoraría su resistencia al desgaste.

Lawton [77] muestra la reducción de temperatura en el interior de un cañón al emplear un aditivo que depositaría una capa protectora sobre la pared interior del tubo.

Bracuti y Field [50] proponen una serie de aditivos que generarían gases más fríos y a la vez producirían óxidos que se depositarían sobre la pared interior del cañón. Los aditivos estudiados son: dióxido de titanio y carbonatos de potasio, calcio y zinc. La calcinación de estas sustancias da lugar a óxidos metálicos y dióxido de carbono. Los óxidos que se formarían por la descomposición de los aditivos son los siguientes (con sus correspondientes temperaturas de fusión): óxido de potasio (350 °C), óxido de calcio (2580 °C), óxido de zinc (1975 °C), dióxido de titanio (1849 °C). El único óxido del que prácticamente no quedarían restos tras cada disparo sería K_2O . Se combinaron los distintos aditivos con los propelentes M30 y JA2 y en ambos casos la mayor disminución de la erosividad se obtiene con K_2CO_3 , si bien es cierto que se limpian los cañones tras

cada disparo y no se puede evaluar el efecto de los posibles precipitados que puedan quedar en el interior del tubo.

El uso de aditivos de tamaño de partícula nanométrico disminuye también el desgaste producido en boquillas en una cámara de combustión [78].

Otra posibilidad sería sintetizar nuevos propelentes teniendo en cuenta cómo de erosivos son los componentes de los mismos. Por ejemplo, la nitroguanidina es conocida por ser menos erosiva, en principio debido a su menor temperatura de combustión, mientras que la nitroamina es más erosiva que un propelente convencional [58]. Se debe alcanzar por tanto un compromiso entre capacidad de desgaste del explosivo y rendimiento balístico.

La regla general que se suele seguir en el diseño de nuevos propelentes para disminuir su erosividad consiste en cambiar su composición química para reducir su temperatura adiabática de llama y para que liberen más cantidad de nitrógeno.

1.4.4.2. Efecto protector del nitrógeno

Existe acuerdo en las fuentes consultadas en que los gases con más proporción de nitrógeno y menos de hidrógeno son menos erosivos aunque tengan temperaturas más altas [39] [55]. Por ello se han investigado distintas formulaciones de propelentes que generen menor cantidad de hidrógeno [58] [59]. Tanto si el ánima del cañón está prenitrificada como si la difusión de nitrógeno al interior del material se produce desde el gas caliente al material durante el disparo, el efecto es protector. Existe de hecho al menos una patente de protección frente al desgaste basada en el efecto protector del nitrógeno [79]. La protección puede darse por endurecimiento superficial del material o por inhibición de otros procesos de difusión que dan lugar a compuestos menos protectores. La inhibición de la cementación puede darse bien por competencia entre la difusión del nitrógeno y la difusión del carbono o bien porque se inhiba la disociación de las moléculas de monóxido y dióxido de carbono [7] [39]. En el caso de que la superficie del acero esté nitrificada, cabe destacar el mayor punto de fusión del Fe_4N frente al del Fe_3C (260 °C mayor) [7].

Además de los procesos de nitrificación, también se reduce la temperatura de los gases durante la expansión de los mismos si las moléculas de hidrógeno de la mezcla de gases se sustituyen por nitrógeno, tal y como explica Conroy et al. [7]. La desventaja de tener una mezcla de gases con mayor proporción de N_2 es que, al ser el peso molecular medio (MW) mayor, el calor de explosión del propelente (también llamado fuerza de propelente o ímpetu (I)) es menor, tal y como se deduce de la siguiente ecuación (Ec. 1):

$$I = \frac{R T}{MW} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde R es la constante universal de los gases ideales y T la temperatura.

Los cañones nitrificados no tienen una vida tan larga como los recubiertos con cromo. Esto se puede deber al perfil de concentración de nitrógeno que se puede obtener para la pieza:

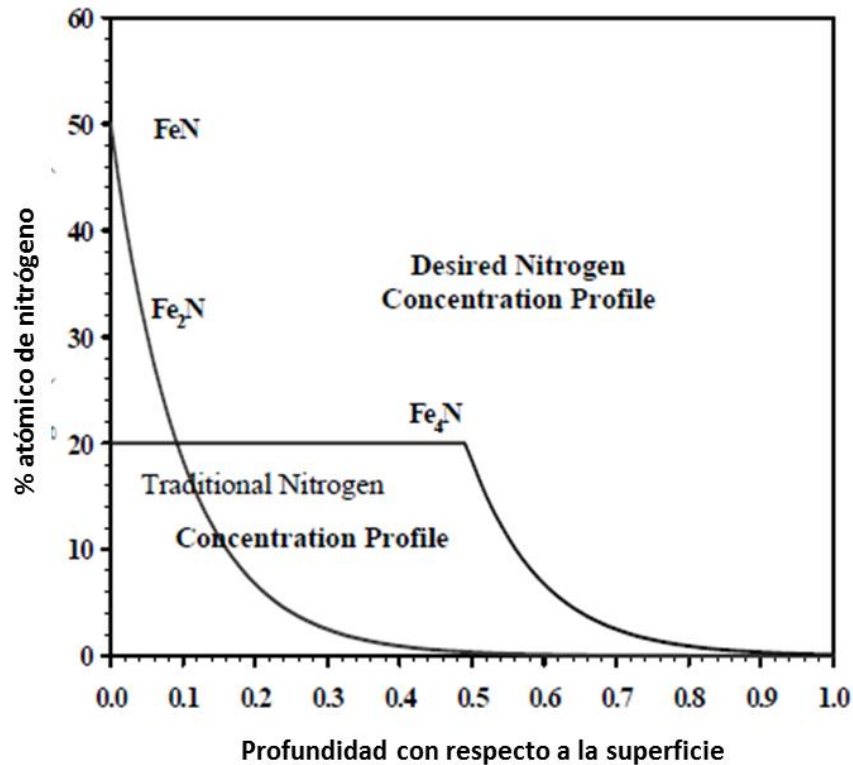


Figura 7: Perfil de concentración de nitrógeno tras un proceso de nitrificación estándar clásico y perfil deseable [7].

Lo deseable sería tener una concentración de un espesor apropiado de entre el 7 y el 20 % at. de nitrógeno para formar la fase protectora Fe₄N. Sin embargo, con técnicas estándar de nitrificación se obtiene una capa exterior de FeN seguida de todas las posibilidades estequiométricas. La nitrificación previa al recubrimiento de cromo es una alternativa para obtener protección extra una vez se produce una grieta en el recubrimiento [7].

1.4.4.3. Recubrimientos y «liners»

Una forma de separar el acero de la atmósfera erosiva es recubriendo su superficie con un material refractario. Esto sería una forma de protección pasiva del tubo. Es una técnica utilizada desde la Segunda Guerra Mundial [39]. Para que el recubrimiento sea efectivo, tiene que cumplir una serie de condiciones [80]:

- Ser químicamente inerte.
- Ser aislante térmico y resistente a la corrosión térmica.
- Tener una resistencia mecánica apropiada.
- Adherirse al metal base.

- Tener un CTE parecido al del metal base.
- Tener una buena relación coste-efectividad, tanto para el material en sí como para la técnica de aplicación.

El recubrimiento más utilizado en cañones de gran calibre es el de cromo electrodepositado en solución acuosa a partir de hidruro de cromo VI [39] [56] [81]. El cromo VI es una sustancia altamente tóxica (0,5 g es la dosis letal para un adulto), carcinógena y extremadamente contaminante cuyo uso se desea eliminar dada su peligrosidad. Por ejemplo, en el año 2006 la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional de los Estados Unidos (Occupational Safety and Health Administration, OSHA) redujo el límite de exposición permisible en agua de 50 a 5 $\mu\text{g} / \text{m}^3$ [81]. Pese a todo, entre los años 2004 y 2013 se fabricaron en Estados Unidos en torno a 40,000 cañones de medio calibre con recubrimiento de cromo [81].

El inconveniente añadido que presenta esta técnica de recubrimiento es que durante el depósito y el posterior tratamiento térmico se libera hidrógeno, lo que genera estrés residual en el recubrimiento y provoca la aparición de microgrietas. El fallo en el material se produce por la propagación lateral y en profundidad de estas grietas debido a los ciclos térmicos y la alta presión en el interior del tubo [39] [56]. Los recubrimientos de cromo pueden ser de dos tipos: HC-Cr y LC-Cr (del inglés «High Contractil» y «Low Contractil» respectivamente). En el caso del HC-Cr, el número de grietas formadas tras el tratamiento es mayor y están más dañados tras el uso [56]. El recubrimiento de cromo presenta la ventaja de que su resistencia a la erosión es independiente de la composición del gas frente al que se exponga [82] aunque por contra provoca daño localizado [68], que es más severo que el daño generalizado.

Actualmente se buscan alternativas a los recubrimientos de cromo que sean más benévolas con el medio ambiente, como por ejemplo otros metales refractarios [82] depositados mediante técnicas de «sputtering» [56] [68] o chispa eléctrica [83]. De los materiales estudiados, el tántalo parece el más prometedor como alternativa al cromo en tanto que sería más resistente al agrietamiento, pero por contra es más propenso a sufrir picaduras [68] [84] [85]. Autores como Legg et al. [86] aseguran que existen alternativas al cromo con propiedades parecidas y hasta mejores con un coste similar. En cualquier caso, el recubrimiento de cromo no cumple con las expectativas de protección frente al desgaste que provocan los nuevos propelentes [87].

Los «liners» se pueden describir como un tubo dentro del tubo. Son de mayor grosor que los recubrimientos. Pueden ser de aleaciones de cobalto (Steallite, por ejemplo) y el principio de protección es el mismo que en el caso de los recubrimientos. Se usan en la ametralladora M2 del ejército estadounidense desde hace unos 50 años, pero su uso en masa se descarta por el alto coste de la aleación [66].

Para fabricar un cañón con «liner», el tubo macizo que conforma el «liner» se introduce en el tubo de acero ya taladrado. A continuación se taladra el mismo «liner», aplicando presión para que no se pueda mover durante el proceso [88]. Las nuevas técnicas de

soldadura por explosión y de presurización facilitan la unión cañón - «liner» [66]. Los «liners» pueden ser de materiales metálicos [66] o cerámicos [89] [90].

La aplicación de recubrimientos de gran dureza combinados con lubricantes sólidos es otra posible solución al desgaste en estos sistemas. Un ejemplo sería el descrito por Mulligan que combina nitruro de cromo nanoporoso como recubrimiento duro y partículas de plata como lubricante sólido [91].

El recubrimiento de cañones con cromo provoca fenómenos de desgaste de distinta naturaleza a aquellos cañones sin recubrir.

1.4.4.4. **Sistemas de enfriamiento**

En cuanto a los sistemas de enfriamiento forzado, la inclusión de aletas en un cañón para incrementar la superficie y permitir un enfriamiento natural se ha aplicado en morteros y armas de pequeño calibre, ya que el grosor de las piezas es relativamente delgado. A pesar de este aumento de la superficie, este sistema no resuelve el problema del sobrecalentamiento [56] ya que el aire no enfría suficientemente bien [92]. El enfriamiento forzado empleando líquidos sí es una alternativa viable. La primera vez que se utilizó un sistema de refrigeramiento activo con agua fue en la ametralladora Maxim a finales de los 1880, que luego fue aplicado a otras armas de pequeño calibre. El primer sistema de enfriamiento interno lo inventó Bofors en 1948 y actualmente se continúa utilizando y desarrollando la tecnología de enfriamiento en distintos sistemas [56]. En el caso de que se quieran conseguir altas cadencias de disparo, el enfriamiento interno queda descartado, ya que se realiza exclusivamente después de la salida del proyectil, lo que enlentecería el proceso. El enfriamiento externo se aplica en multitud de cañones navales, pero en los casos en que las condiciones térmicas son extremas, como por ejemplo en los cañones de riel, o en la artillería autopropulsada, donde la resistencia, peso y tamaño del cañón tienen un papel más destacado, una sobrecubierta puede no ser lo más deseable y recurrir a canales que atraviesen la pared del cañón en cambio resulta más práctico [56]. En cualquier caso, el enfriamiento con líquidos presenta distintas ventajas:

- Permite mayores cadencias de fuego.
- Reduce el riesgo de autoignición del propelente.
- Reduce la erosión-corrosión del cañón, alargando la vida útil y aumentando las prestaciones.

Otra posibilidad para reducir la temperatura del cañón es reducir la turbulencia de los gases para minimizar la transferencia de calor. Esto se consigue utilizando espuma de poliuretano, que al quemarse produce un flujo laminar de gases menos calientes [50].

1.4.4.5. **Medidas y materiales alternativos**

Johnston [39] propone además una serie de medidas alternativas para prevenir la erosión, como por ejemplo: nitrificar el interior de los tubos para endurecer la superficie

del acero, mejorar la tecnología de aplicación de recubrimientos en sí para evitar que aparezcan defectos que favorezcan la erosión, aplicar tratamientos de limpieza tras el uso del material, controlar que las condiciones de almacenamiento de los cañones sean las adecuadas, etc.

Otra posibilidad para minimizar los efectos del desgaste es emplear otros materiales en lugar de acero para la fabricación de cañones.

Las aleaciones cobalto-cromo parecen ser una alternativa posible [66] [93], aunque su coste influye negativamente en la extensión de su uso [66]. La más prometedora es la aleación compuesta por un 54% en masa de cobalto y un 26% en cromo como componentes principales [66].

También existen estudios para el empleo de materiales cerámicos en lugar de aleaciones metálicas, además de los recubrimientos anteriormente nombrados [89] [90].

2. Objetivos

Objetivos de la investigación

Los nuevos desafíos a los que se enfrenta la industria hoy en día tienen relación no solo con la calidad y coste de los productos, sino con el ciclo de vida de los mismos. La mejora de las propiedades de los materiales y la reducción de la huella de carbono de los procesos contribuyen tanto en los aspectos de calidad como en los aspectos referentes al ciclo de vida de los productos. Este trabajo estudia la mejora de propiedades de los materiales con los que se fabrica un cañón, así como su degradación desde un punto de vista multidisciplinar que abarca desde la metalurgia y la mecánica hasta la termodinámica y la mecánica de fluidos complejos. Para ello, se han establecido los siguientes objetivos:

1. Investigar tratamientos térmicos alternativos en dos aceros de alta resistencia utilizados en la fabricación de armas de fuego (42CrMo4 y 30CrNiMo8). Se busca la obtención de las mismas o mejores propiedades mecánicas a las alcanzadas mediante tratamientos convencionales, con la ventaja de reducir la huella de carbono del proceso. Menores tiempos y temperaturas de tratamiento implican además un ahorro en los costes de producción. La consecuencia natural del ahorro en costes y una menor huella de carbono es un ciclo de vida más favorable para el material.
2. Investigar los mecanismos de desgaste de las armas de fuego. Para ello se hace uso de una cámara de combustión especialmente ventilada para este propósito que permite la inserción de boquillas intercambiables del material a estudiar. Las boquillas serán de los materiales 42CrMo4 y 30CrNiMo8. El método a seguir es el estándar en la industria alemana.
3. Desarrollar un modelo semi empírico para la predicción del desgaste de las boquillas en la cámara de combustión ventilada basado en la transferencia de calor al acero por parte de los gases producidos durante la combustión del propelente.

3. Tratamiento y caracterización de aceros

3.1. Introducción

Los más modernos estudios del desgaste de aceros provocado por la combustión de pólvoras [24] [94] no hacen referencia a las propiedades mecánicas del acero. Es por esto que este estudio tiene el doble objetivo de, por un lado, investigar nuevos tratamientos térmicos para aceros de gran resistencia que ahorren etapas de procesado y, por otro lado, investigar cómo es el desgaste en función de las propiedades mecánicas del material.

La investigación en el campo de los aceros se centra en la actualidad en el desafío de desarrollar nuevos procesos, o en mejorar los ya existentes, buscando disminuir el impacto ambiental de los mismos [95]. Es igualmente importante la mejora de las propiedades mecánicas de los materiales sin enriquecer la aleación. La estrategia de mejora de propiedades se basa en obtener materiales multifásicos en los que se combinan las ventajas de las distintas fases para obtener productos de calidad superior [96]. Las variables a tener en cuenta para obtener la microestructura deseada son: los elementos de aleación, la microestructura de partida, la temperatura y el tiempo de revenido, la velocidad de calentamiento y enfriamiento, así como los ciclos térmicos a los que se somete al material [97]. Ejemplos de búsqueda de procesos no convencionales que se han investigado en los últimos años se enumeran brevemente a continuación: temple subcrítico evitando el revenido [95], reducción de la temperatura de revenido [98] [99] [100], aplicación velocidades de calentamiento ultrarrápidas [101], aplicación de esfuerzos de compresión durante el revenido en caliente [102], endurecimiento superficial con láser [103], modificación de la composición química de elementos como silicio o aluminio o cobre para obtener estructuras multifásicas [104], aplicación dos etapas sucesivas de temple [97], control de la velocidad de solidificación del acero durante la colada [105], etc.

En este trabajo se opta por la aplicación del temple desde temperatura subcrítica en agua con eliminación del revenido, anteriormente investigada por Mugas, García Sánchez y Criado Portal en aceros al carbono [95]. Este procedimiento tiene la triple ventaja del uso de una menor temperatura de temple, la utilización de agua en vez de aceite y el ahorro de una etapa del proceso.

Este primer bloque está centrado en la caracterización de los distintos aceros a utilizar en este estudio y a la investigación de los tratamientos térmicos alternativos adecuados en cada caso. El objetivo es reducir en lo posible la temperatura y el tiempo de tratamiento, así como evitar el temple en aceite recomendado para estos materiales en particular, al tratarse de un procedimiento más contaminante y costoso que el temple en agua. Los resultados se compararán con la microestructura de un acero perteneciente al cañón de un arma de fuego reglamentaria.

3.2. Material y métodos

3.2.1. Aceros de gran resistencia

Los aceros de gran resistencia 42CrMo4 y 30CrNiMo8 fueron los elegidos para el estudio de tratamientos térmicos alternativos.

El 42CrMo4 es un acero al cromo – molibdeno. Su composición química se puede ver en la Tabla 3. Tanto el cromo como el molibdeno aumentan la templabilidad. El cromo le otorga además cierta resistencia a la abrasión y al desgaste, mientras que el molibdeno mejora la resistencia en caliente [27]. Posee una buena resistencia a la fatiga y al impacto en estado de temple y revenido [106] además de una buena maquinabilidad [107]. Es de aplicación común en las industrias automovilística [107] [108] y armamentística [25].

Tabla 3: Composición química del acero 42CrMo4 [109]

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
% en masa	0,38 - 0,45	≥ 0,40	0,60 - 0,90	≥ 0,025	≥ 0,035	0,90 - 1,20	0,15 - 0,30

El 30CrNiMo8 es un acero al cromo – níquel – molibdeno. Su composición química se encuentra en la Tabla 4. La combinación de los tres elementos favorece extraordinariamente la templabilidad de este acero [27].

Tabla 4: Composición química del acero 30CrNiMo8 [109]

Elemento	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
% en masa	0,26 - 0,34	≥ 0,40	0,30 - 0,60	≥ 0,025	≥ 0,035	1,80 - 2,20	0,30 - 0,50	1,80 - 2,20

Ambos materiales son ampliamente utilizados para distintas aplicaciones por su versatilidad y posibilidad de mejora de propiedades mecánicas utilizando, por ejemplo, procesos de nitruración o carbonitruración para endurecimiento superficial. En la Figura 8 aparecen las muestras de acero utilizadas en los experimentos.

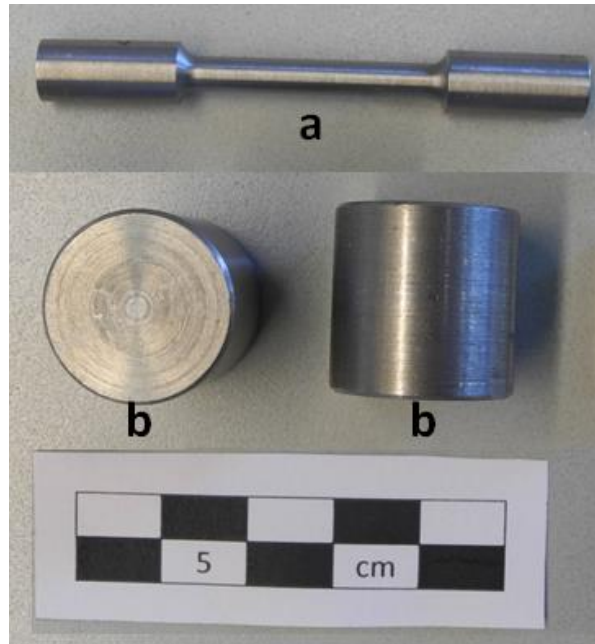


Figura 8: Muestras de acero para (a) medidas en la máquina de tracción, (b) tratamientos térmicos.

3.2.2. Tratamientos térmicos

El tratamiento convencional de estos aceros de gran resistencia consiste en calentamiento hasta campo austenítico (850 °C) seguido de temple en aceite. A continuación se realiza un revenido a una temperatura entre 540 y 650 °C en función de la dureza final deseada. Es por tanto un proceso en dos etapas.

El tratamiento térmico alternativo investigado en este trabajo consta de solamente una etapa. Consiste en un calentamiento de corta duración (preferiblemente subcrítico aunque por motivos de comparación también se calentó hasta campo completamente austenítico) seguido de enfriamiento en agua. Este tratamiento ya se ha aplicado con éxito para aceros al carbono [95].

La Tabla 5 indica el tratamiento térmico convencional para ambos aceros, así como los tratamientos alternativos aplicados. Se pretende disminuir la temperatura de tratamiento y evitar la etapa de revenido, lo que reduce el tiempo y el gasto energético del proceso. Se sustituye asimismo el temple en aceite por el temple en agua, menos contaminante.

Tabla 5: Tratamientos térmicos para los aceros 42CrMo4 y 30CrNiMo8

	Tratamiento convencional	Tratamiento alternativo 42CrMo4	Tratamiento alternativo 30CrNiMo8
Temple	850 °C, 25 minutos, temple en aceite	Temperatura entre 760 y 850 °C, 25 minutos, temple en agua	Temperatura entre 730 y 850 °C, 25 minutos, temple en agua
Revenido	540 °C 60 minutos seguido de enfriamiento al aire	-	-

Los tratamientos térmicos se realizaron en un horno de mufla Linn modelo LM 5127.

3.2.3. Ensayos mecánicos y preparación metalográfica

Las muestras ensayadas se muestran en la Figura 8. Los resultados de los ensayos mecánicos se muestran en el apartado 3.3, en la Tabla 6.

Los ensayos de dureza Rockwell C (HRC) se realizaron con un durómetro OFFICINE GALILEO modelo A200, con una carga de 150 kg y penetrador cónico de diamante Barle. Los ensayos de microdureza Vickers se llevaron a cabo con un durómetro Brück modelo MHA6, con carga variable de 10 kg a 100 kg con el software de cámara de fotos y medida VMS 2.5.

Las probetas obtenidas se desbastaron con discos abrasivos de grano 120, 320, 500, 800 y 2000 de Struers en agua. El pulido se realizó en alúmina α (0,3 μm) en paño de pulir Buheler o en suspensión de diamante DiaPro (3 μm) de Struers en paño de pulir Struers. El ataque metalográfico se realizó con Nital 4%.

Para el análisis metalográfico se utilizaron un microscopio óptico Leica DM 2500M y un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo LEO SUPRA 55VP FESEM con detector fluorescencia de rayos X por energía dispersiva SEMRAY de EMSystems incorporado.

3.3. Resultados

El análisis de las muestras de acero 42CrMo4 de recepción reveló una estructura ferrítica con carburos muy pequeños parcialmente esferoidizados dispersos en la matriz (Figura 9 y Figura 10). La estructura original es probablemente martensítica o bainítica que ha sido sometida a un revenido completo o a un tratamiento de esferoidización de carburos. Es una estructura que facilita el mecanizado. Sus propiedades mecánicas figuran en la Tabla 6.

Las muestras de acero 30CrNiMo8 de recepción presentan una estructura con los carburos más dispersos que en las muestras de acero 42CrMo4. Se trata de una revenida en la que se aprecian los fantasmas de la estructura de Widmanstätten (Figura 11 y Figura 12). Es una estructura relajada que permite un fácil mecanizado. Sus propiedades mecánicas también figuran en la Tabla 6.

Se tomó una muestra de acero del cañón de una arma de fuego reglamentaria y se analizó su microestructura (Figura 13), así como sus propiedades mecánicas (Tabla 6).

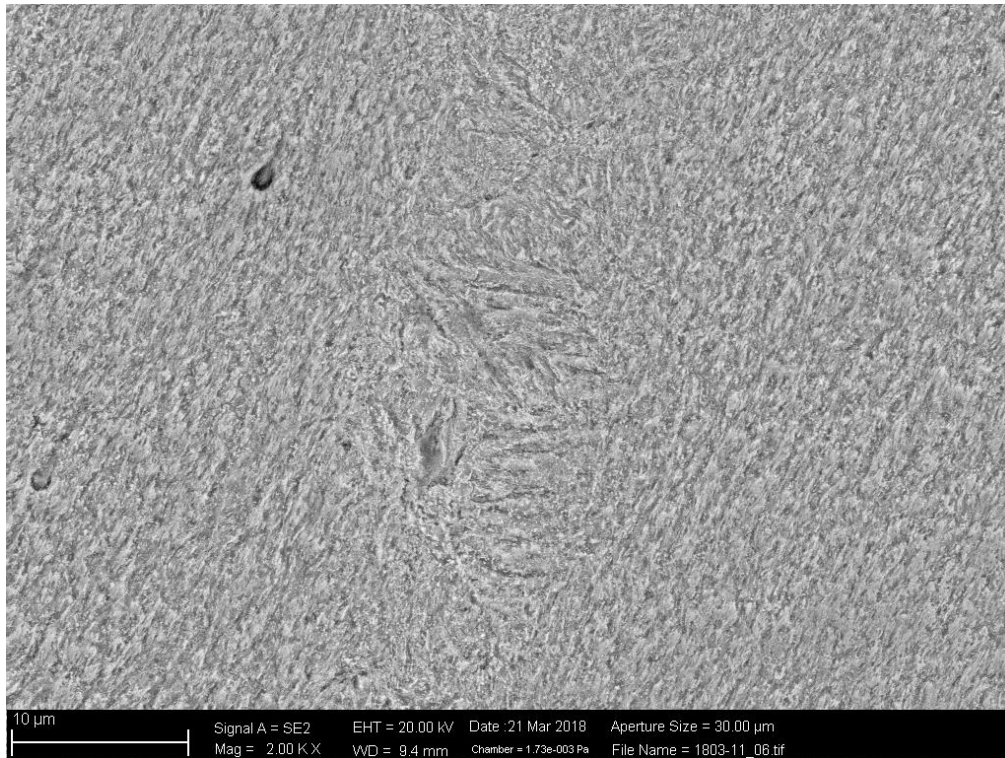


Figura 9: Micrografía a 2000 aumentos de una muestra de acero 42CrMo4 de recepción.

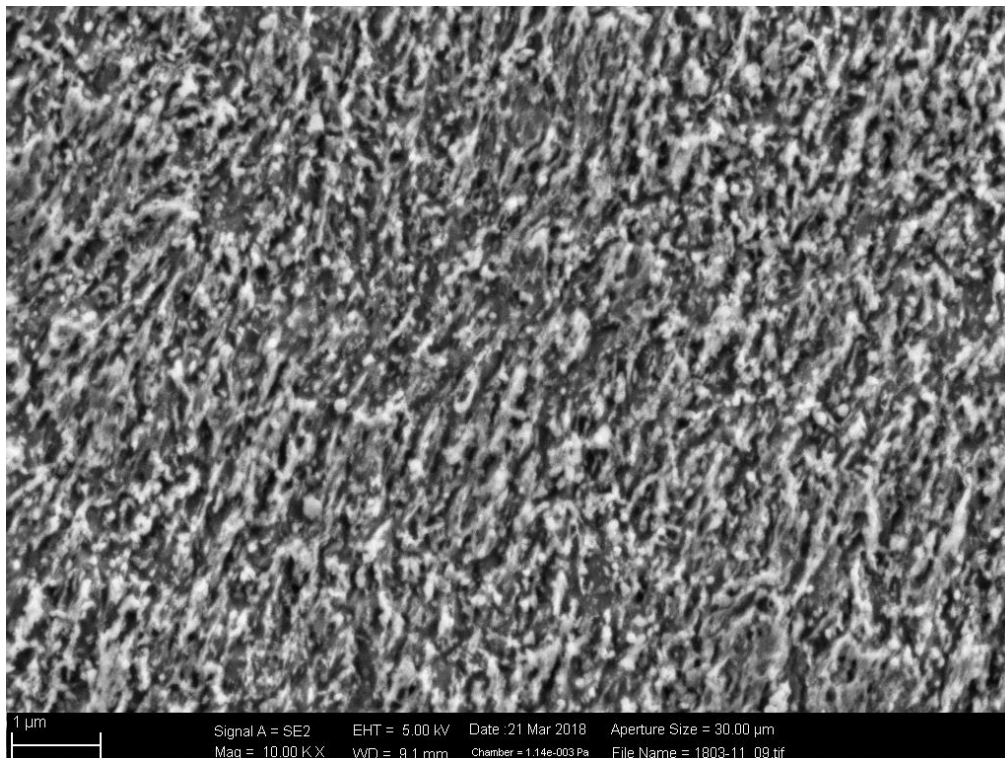


Figura 10: Detalle a 10000 aumentos del acero 42CrMo4 en su estado de recepción. Se trata de una matriz ferrítica con todo el carbono repartido en forma de carburos de hierro esféricos muy pequeños.

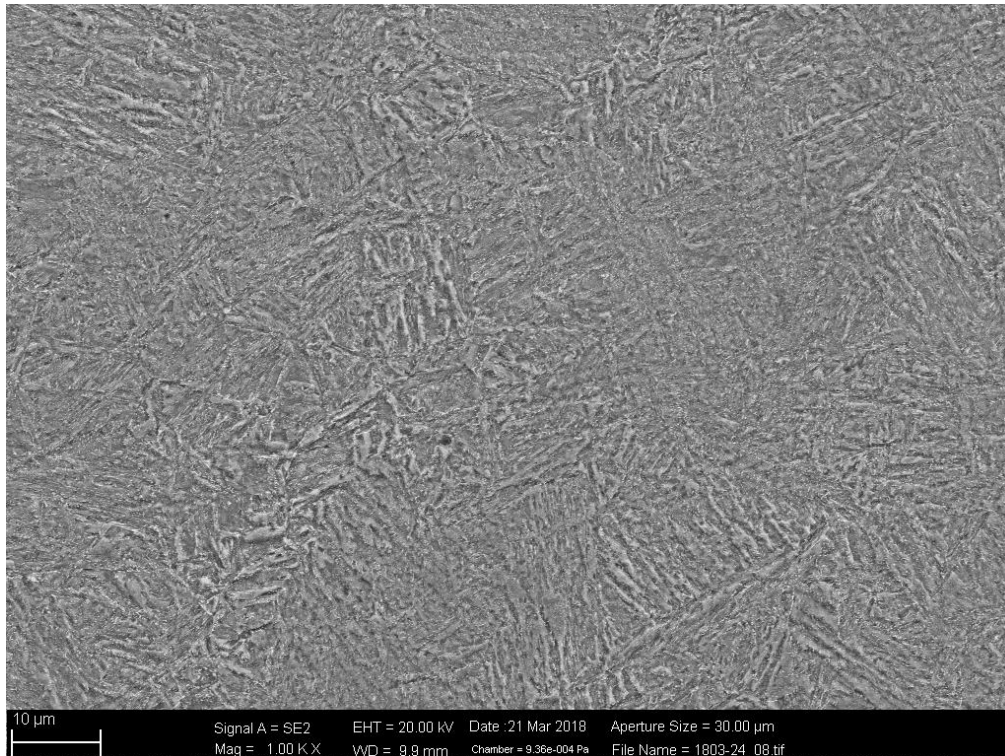


Figura 11: Micrografía a 1000 aumentos de una muestra de acero 30CrNiMo8 de recepción. Se aprecia el fantasma de la estructura de Widmanstätten original.

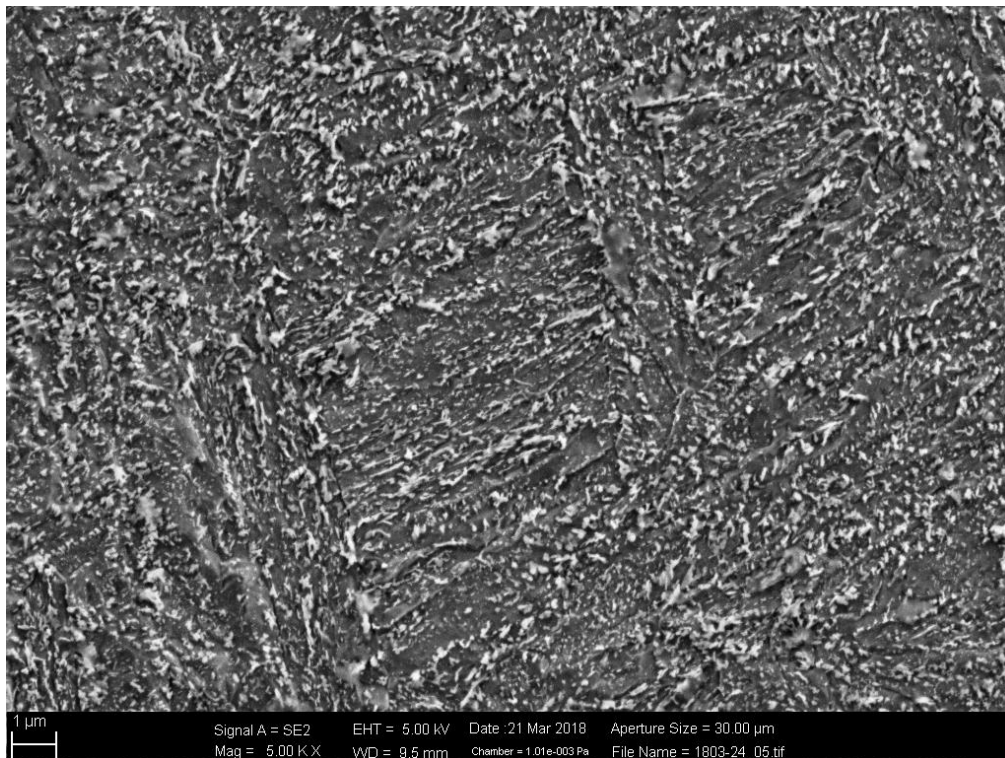


Figura 12: Detalle a 5000 aumentos del acero 30CrNiMo8 en su estado de recepción con los carburos alineados en distintas direcciones.

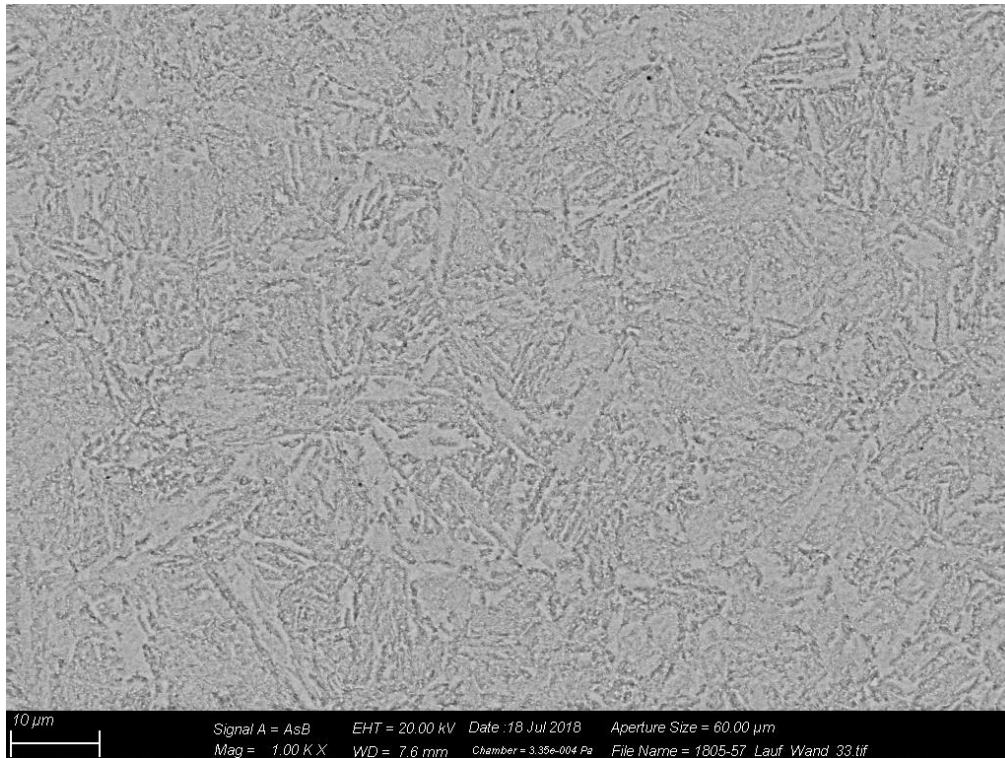


Figura 13: acero de un arma reglamentaria a 1000 aumentos. Se trata de una acero al cromo - níquel - molibdeno con una estructura a priori similar a la de la Figura 11 (también de acero 30CrNiMo8).. En la microestructura del cañón se aprecia también la estructura de Widmanstätten original.

Tras el análisis de las muestras de recepción, se trataron muestras de los dos aceros a distintas temperaturas durante 25 minutos con posterior temple en agua. La dureza Rockwell C sirvió de guía para comprobar el éxito del temple (Figura 14). Con temperaturas de temple a partir de 800 °C, se observó al microscopio óptico la aparición de grietas para ambos aceros.

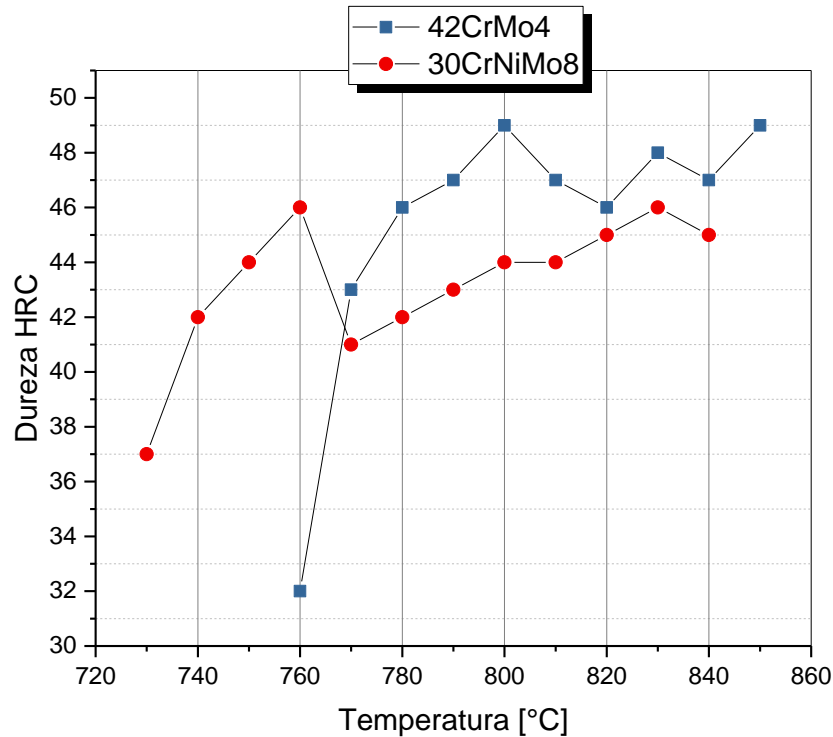


Figura 14: Durezas de las muestras de acero 42CrMo4 y 30CrNiMo8 tratadas 25 minutos a distintas temperaturas y templadas en agua.

La dureza de las muestras de acero tomadas de cañones, así como de las muestras tratadas convencionalmente presentan una dureza en el rango 37-42 HRC. Se seleccionaron probetas de ambos aceros en este rango de durezas para su estudio metalográfico y la posterior fabricación de boquillas para evaluación de desgaste en una cámara de combustión ventilada (ver sección 4). Las temperaturas de tratamiento elegidas fueron de 770 °C para el acero 42CrMo4 y de 730 °C para el 30CrNiMo8. Sus propiedades mecánicas figuran en la Tabla 6 junto a muestras del acero de recepción:

Tabla 6: Propiedades mecánicas de una muestra de un cañón de arma reglamentaria y de las muestras de aceros 42CrMo4 y 30CrNiMo8 de recepción y tras recocido subcrítico con temple en agua para las temperaturas de tratamiento elegidas.

Muestra	Tratamiento	Dureza [HRC]	Límite elástico [MPa]	Resistencia a la tracción [MPa]	Elongación %
42CrMo4	Recepción	26	1082	1273	8
42CrMo4	Recocido subcrítico, temple en agua desde 770 °C	43	874	924	1
30CrNiMo8	Recepción	28	838	1310	14
30CrNiMo8	Recocido subcrítico, temple en agua desde 730 °C	37	773	1043	14
Arma reglamentaria (ver Tabla 2, material de clase B)	Convencional	37 - 45	700	800 – 1000	10 - 15

Las muestras de 42CrMo4 tras recocido subcrítico a 770 °C durante 25 minutos seguido de temple en agua se muestran de la Figura 17 a la Figura 19. La Figura 15 y la Figura 16 son micrografías obtenidas por microscopía óptica. Se aprecia la estructura multifásica de las muestras. En la Figura 17 se confirma la microestructura multifásica, que consiste en perlita irregular (sorbita) con islotes de ferrita atacadas por el nital. Si se mira más en detalle (Figura 18) se aprecia la perlita muy fina y los islotes de ferrita, que se asientan preferiblemente en los límites de grano. Se aprecian también los granos martensíticos, cuyos valores de microdureza varían entre 623 y 770 HV. En la Figura 19 se aprecian los carburos en límites de grano con morfología de pluma de ave o estrellada, lo que indicaría la presencia adicional de bainita superior.

Las muestras de 30CrNiMo8 tras recocido subcrítico a 730 °C durante 25 minutos y posterior temple en agua se muestran desde la Figura 20 hasta la Figura 23. En la Figura 20, Figura 21 y Figura 22 se aprecia lo que a priori parece una estructura dual de perlita fina y martensita, confirmada ésta última por microdureza (620 – 757 HV). A mayores aumentos, sin embargo, se aprecian islotes de ferrita atacados por el nital (Figura 23). La perlita es más regular que en las muestras de 42CrMo4.

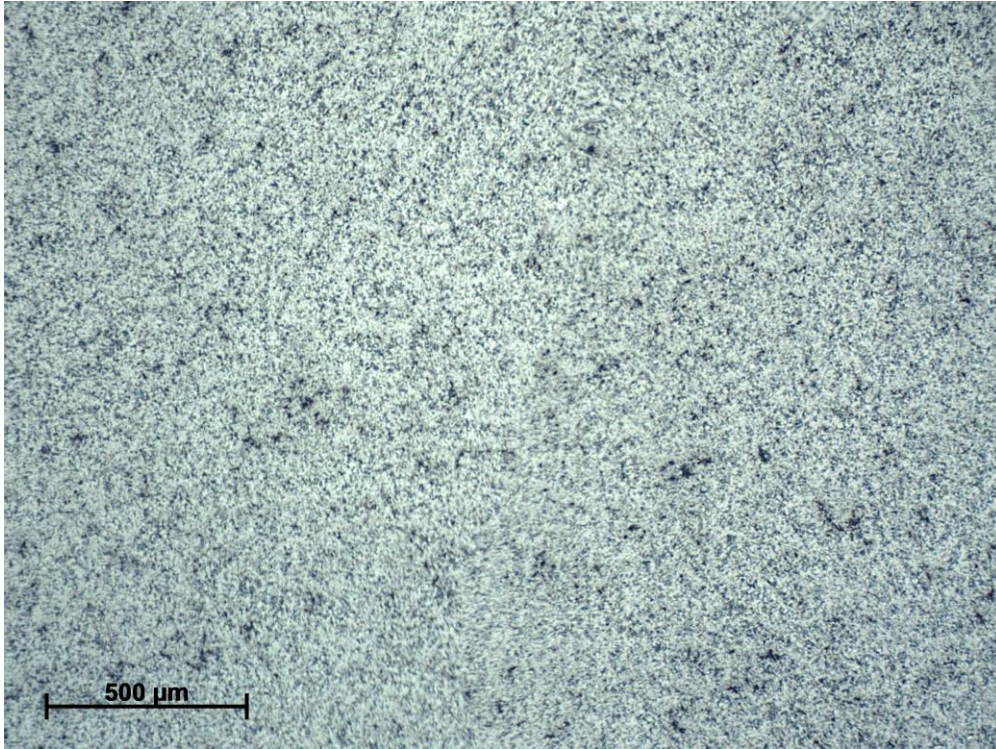


Figura 15: Micrografía óptica de acero 42CrMo4 tras temple en agua desde 770 °C donde se revela una estructura multifásica.

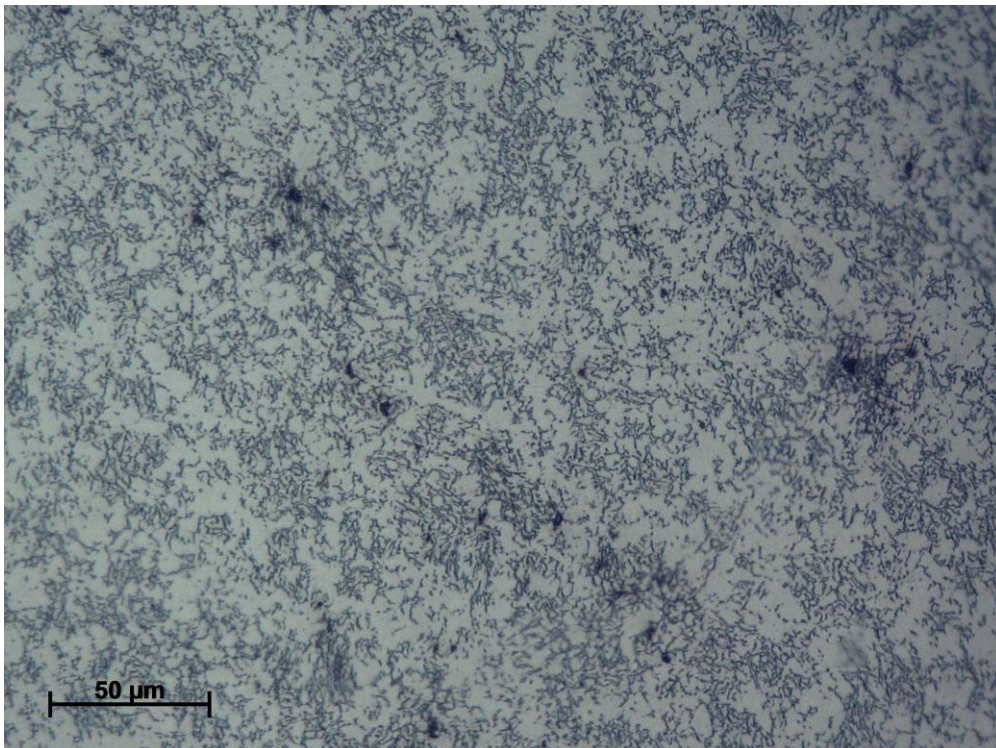


Figura 16: Detalle a mayores aumentos de la muestra de la Figura 15. Se observan al menos tres fases distintas: perlita, martensita y ferrita.

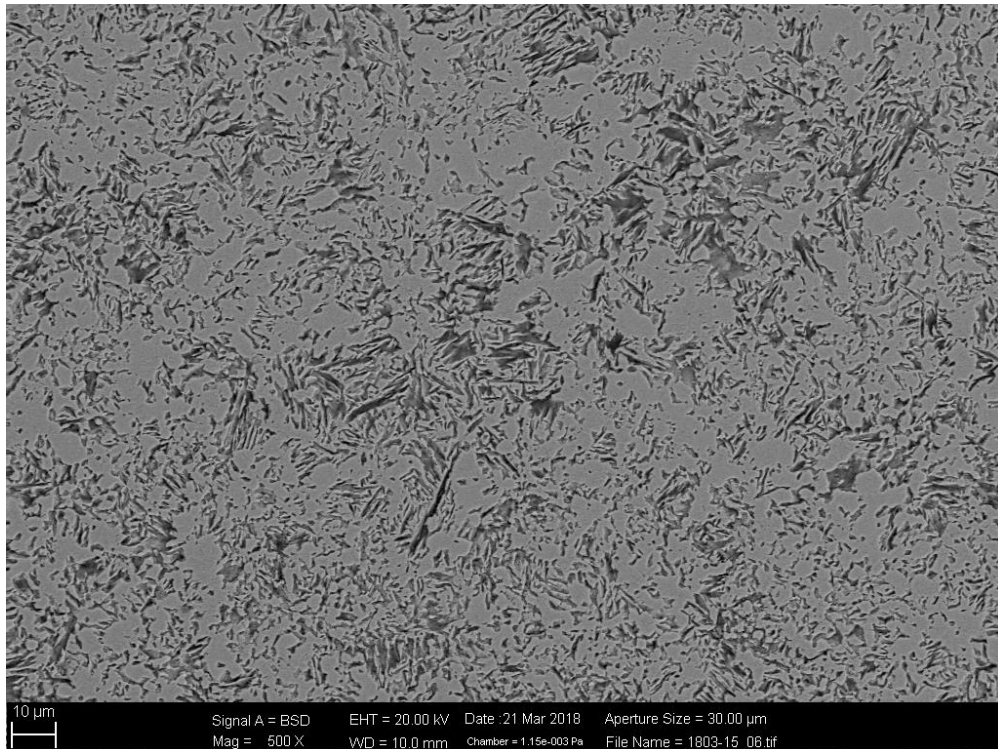


Figura 17: acero 42CrMo4 a 500 aumentos tras temple en agua desde 770 °C. Se observa la estructura multifásica.

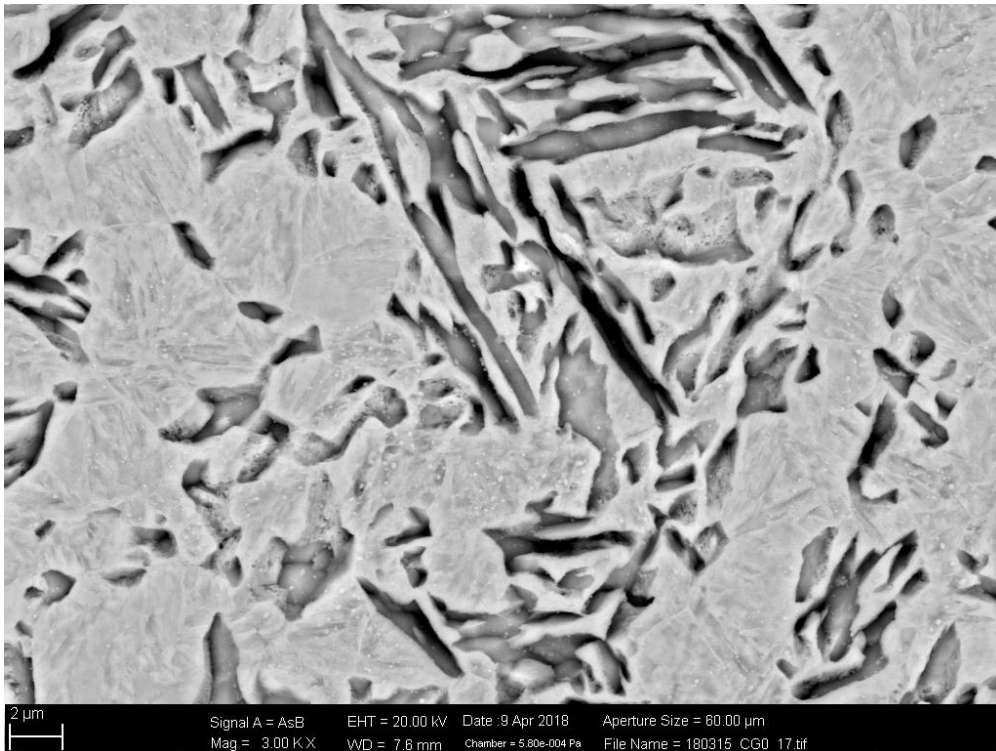


Figura 18: Detalle a 3000 aumentos de la muestra de la Figura 17. Junto a la perlita irregular muy fina y a los islotes de ferrita en límites de grano, se aprecia la matriz martensítica confirmada por microdureza (623 - 770 HV)

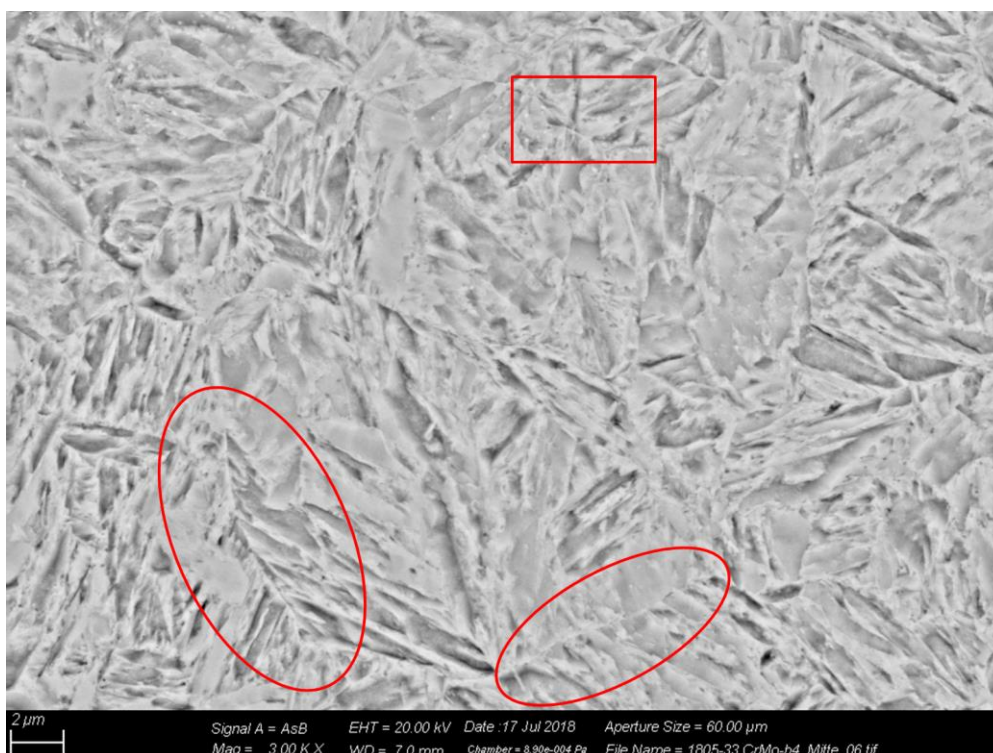


Figura 19: detalle a 3000 aumentos de una muestra de 42CrMo4. Se aprecia la distribución de carburos en pluma de ave (elipse) y estrellada (cuadrado). .



Figura 20: Micrografía óptica del acero 30CrNiMo8 tras recocido subcrítico a 730 °C y temple en agua

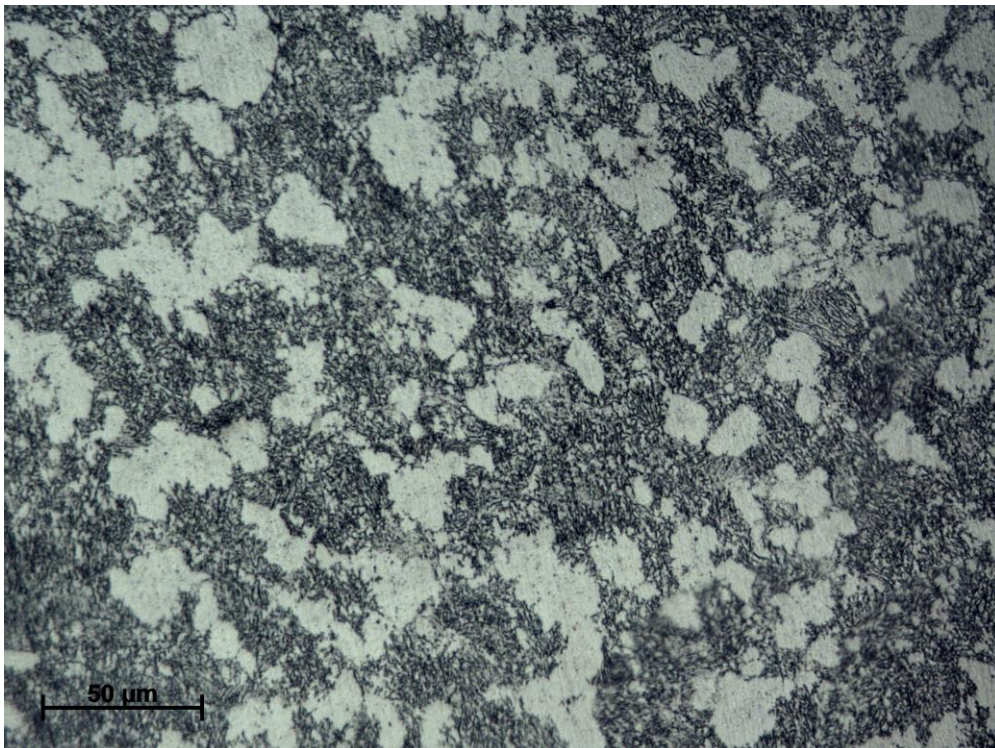


Figura 21: Detalle a mayores aumentos de la Figura 20 donde se aprecia una estructura a priori dual de perlita y martensita.

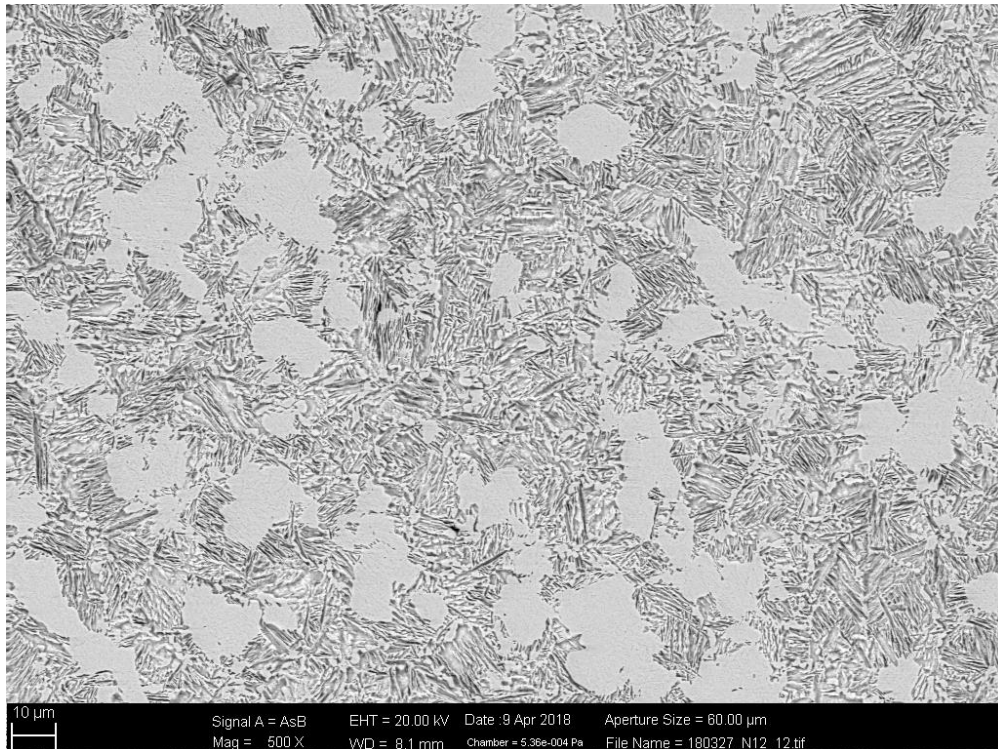


Figura 22: Acero 30CrNiMo8 a 500 aumentos tras recocido subcrítico a 730 °C y temple en agua. Estructura a priori dual de perlita y martensita.

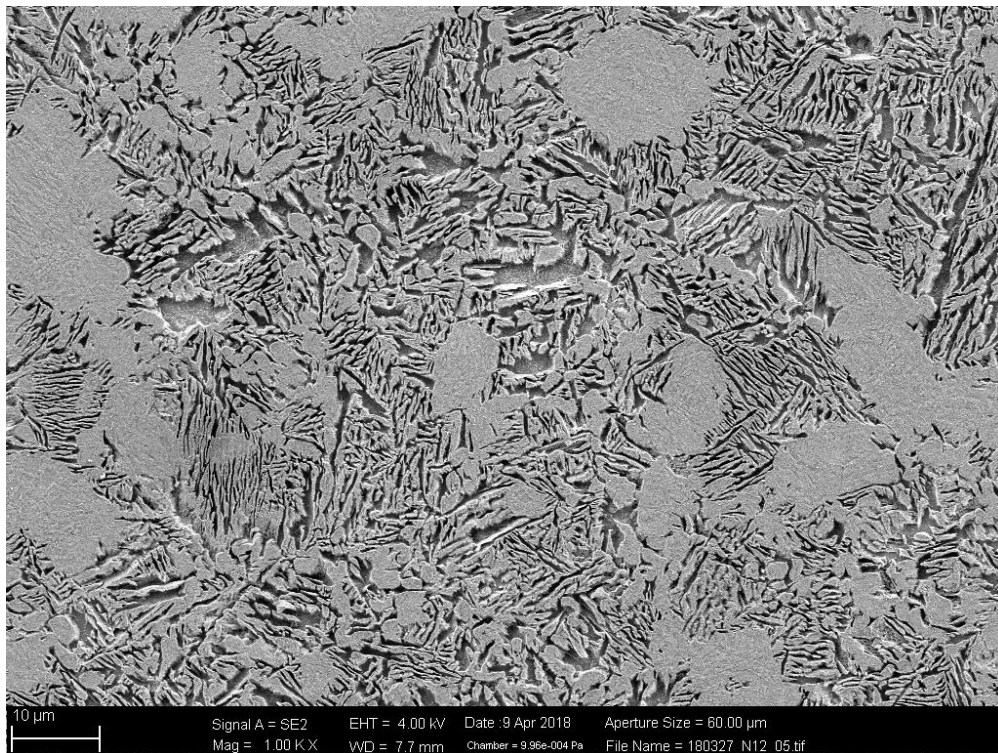


Figura 23: Detalle a 1000 aumentos de una muestra de 30CrNiMo8. Se aprecian islotes de ferrita atacados por el nital. La perlita es irregular y muy fina.

3.4. Discusión

El calentamiento subcrítico seguido de enfriamiento en agua de los aceros estudiados da como resultado estructuras multifásicas. Si bien las microestructuras originales de las muestras de recepción (Figura 9 a 11), especialmente para el acero 30CrNiMo8, son más parecidas a simple vista a la del acero del arma reglamentaria (Figura 13), las propiedades mecánicas se asemejan más tras los tratamientos térmicos en lo que a dureza se refiere (Tabla 6).

El acero al cromo – molibdeno (42CrMo4) es más martensítico que perlítico y las lagunas de perlita están más dispersas en la matriz martensítica (Figura 17). La ferrita se acumula en los límites de grano en forma de pequeños islotes. La perlita es irregular debido al alto gradiente de temperatura provocado por el temple en agua. Esta perlita se ha formado probablemente durante el calentamiento de la muestra al irse disolviendo los carburos de la estructura inicial. Al no ser la temperatura de tratamiento muy alta (770 °C) ni el tiempo de tratamiento excesivamente largo (25 minutos), la perlita no ha tenido la posibilidad de disolverse en la matriz. Esto explicaría también la baja cantidad de ferrita encontrada. La disolución de los carburos iniciales propicia a su vez la formación de austenita, que por el temple se transforma a martensita.

En este tipo de aceros es común encontrar bainita junto a martensita tras el temple y revenido. Por ejemplo, Feng, Frankenbach y Wettlaufer [98] observan martensita junto a bainita superior e inferior si el revenido se realiza a 350 °C, o martensita junto a bainita inferior con un revenido a 310 °C. En el caso que nos ocupa se intuyen carburos en distribución de pluma de ave o estrellada en algunos límites de grano, que junto con la ferrita en los mismos límites de grano indicaría una mínima presencia de bainita superior (Figura 19).

Farrara [110] se marca como objetivo obtener dos rangos de durezas en acero AISI 4140, equivalente al 42CrMo4, usando sales fundidas: HRC 45/50 y HRC 40/45. Para obtener la mayor dureza, afirma, hay que elevar menos la temperatura, ya que HRC45/50 es consecuencia de una mayor proporción de martensita con respecto a bainita. Esto se consigue con una temperatura más cercana a donde termina la transformación martensítica (temperatura más baja) de tal forma que se evita pasar por el rango de formación de bainita superior en el correspondiente diagrama temperatura-tiempo-transformación. La presencia tan baja de bainita superior en las muestras de 42CrMo4 indica que una baja temperatura de temple favorece la formación de martensita con respecto a bainita.

El acero al cromo – níquel – molibdeno (30CrNiMo8) es más perlítico y la morfología de la perlita es más regular (Figura 22). La temperatura de temple es de 730 °C, muy cercana a la temperatura crítica (723 °C en aceros al carbono), lo que explica tanto la cantidad de perlita observada como su regularidad. La presencia de martensita indica la presencia de austenita a 730 °C y la menor proporción de la misma explica la menor dureza de las muestras (37 HRC). El enfriamiento en este caso se produce con un menor

gradiente térmico, lo que también favorece la formación de la perlita más regular en comparación con el acero al cromo – molibdeno. Se observan también lagunas de ferrita, preferentemente entre las placas de carburos de hierro de la perlita.

La mayor capacidad de temple del acero al cromo – níquel – molibdeno queda patente al ser su temperatura de temple menor que la del acero al cromo – molibdeno.

El mismo concepto de tratamiento de recocido subcrítico en el acero al carbono CK55 (con un 0,55 % en peso de carbono) da como resultado estructuras multifásicas que contienen martensita, ferrita y perlita fina y grosera, tal y como explica Mugas [95]. Este tipo de tratamiento es por tanto aplicable a distintos aceros, tanto aleados como no aleados, obteniéndose resultados muy prometedores.

Desde un punto de vista de aplicación en armas de fuego, no interesa un material con una gran dureza. Por un lado y aunque la dureza por sí sola no permite predecir el desgaste abrasivo [111], el desgaste aumenta considerablemente si la dureza supera los 50 HRC [112]. Por otro lado hay que tener en cuenta que el proyectil se encaja a presión en el cañón, por lo que el material tiene que tener un comportamiento elástico-plástico considerable para hacer frente a los esfuerzos requeridos sin romperse, lo que no está favorecido si la dureza es muy grande. La presencia de martensita en tan alta proporción en el acero 42CrMo4 tiene el inconveniente de fragilizar el material, cuyo comportamiento plástico es mínimo. Esto probablemente suponga una desventaja en la utilización de este tratamiento para la fabricación de armas de fuego. Si bien es cierto que exceso de dureza no beneficia el comportamiento del material frente al desgaste, una dureza insuficiente no es tampoco beneficiosa. Ambos aceros en su estado de recepción (26 HRC para el 42CrMo4 y 28 HRC para el 30CrNiMo8) carecen de la dureza apropiada para la aplicación.

Dada la influencia beneficiosa de los carburos en el comportamiento frente al desgaste de aceros con durezas menores a 50 HRC [112], se podría esperar un efecto beneficioso de la gran presencia de carburos de los aceros de recepción. Esta evaluación del desgaste está presente en la sección 4.

El revenido disminuye la dureza y la resistencia a la tracción y a la fatiga, aumentando la ductilidad y la reducción de área [107]. Al eliminar esta etapa, es posible que el material pierda en ductilidad. Los resultados muestran cierta disminución de la resistencia a la tracción tras recocido subcrítico en comparación con las muestras de acero de recepción. En el caso de las muestras de 42CrMo4, la resistencia a la tracción, la dureza y el límite elástico son aceptables para la norma [25]. Sin embargo, el alargamiento es escaso y, aunque en la norma no se haga referencia al mismo, esta falta de plasticidad puede no ser aceptable para la aplicación. La excesiva proporción de martensita fragiliza al material. En este caso sí que se recomienda hacer un revenido del material, o disminuir ligeramente la temperatura de recocido subcrítico para obtener resultados más favorables. Las muestras de 30CrNiMo8 tras el tratamiento de recocido subcrítico presentan unas propiedades mecánicas apropiadas según la norma [25]. Aunque su

resistencia a la tracción y su límite elástico disminuyan con respecto a las muestras de recepción, su alargamiento es equivalente y su dureza aumenta. Aunque la resistencia al desgaste en aceros de alta resistencia medida con experimentos de abrasión cíclica no se consigue necesariamente con una mayor dureza [113], la dureza del material sí es un parámetro a tener en cuenta si los materiales van a trabajar bajo condiciones abrasivas. Si a las propiedades mecánicas obtenidas se añaden los beneficios ambientales del tratamiento de recocido subcrítico, nos encontramos ante un procedimiento más que válido para su aplicación y que no requiere de un revenido para ajustar sus propiedades.

3.5. Conclusiones

El recocido subcrítico con temple en agua sin revenido posterior del material ha demostrado ser un procedimiento adecuado para tratar aceros de alta resistencia, siendo sus principales ventajas las siguientes:

- Propiedades mecánicas del mismo orden de magnitud en cuanto a resistencia a la tracción y superiores en cuanto a la dureza para los dos materiales estudiados. La elongación es adecuada para el acero 30CrNiMo8, pero no para el 42CrMo4.
- Ahorro de etapas de proceso, con la consiguiente disminución del tiempo y costes de fabricación y siendo también un proceso más beneficioso para el medio ambiente.
- Tratamiento a menores temperaturas que los tratamientos convencionales, disminuyendo el impacto ambiental del procedimiento.
- Sustitución del aceite mineral por agua en la etapa de temple, lo que ahorra costes y reduce el impacto ambiental.

El recocido subcrítico en agua de los aceros de alta resistencia 42CrMo4 y 30CrNiMo8 resulta en estructuras multifásicas.

En el caso del acero 42CrMo4, se obtiene perlita fina irregular, martensita y pequeñas lagunas de ferrita y bainita superior.

Para el acero 30CrNiMo8 se obtiene una microestructura principalmente de martensita y perlita fina e irregular, con islotes de ferrita en regiones perlíticas.

Las propiedades mecánicas conseguidas para el acero 30CrNiMo8 y 42CrMo4 con el tratamiento de recocido subcrítico son adecuadas para su aplicación en la fabricación de armas ligeras según la norma austriaca ÖNORM S 1205 de diciembre de 2013. Sin embargo, el comportamiento plástico del acero 42CrMo4 tras el recocido subcrítico es escaso, por lo que no se recomienda su uso para esta aplicación, aunque su dureza y resistencia a la tracción sean adecuadas.

4. Cámara de combustión ventilada

4.1. Introducción

El desgaste sufrido por el acero provocado por la combustión del propelente ha sido estudiado en una cámara de combustión ventilada. De forma complementaria, las partículas metálicas que salen despedidas de la cámara de combustión por efecto de los disparos fueron recogidas y analizadas.

Una cámara de combustión es un dispositivo diseñado para medir las propiedades de las sustancias explosivas. Es un recipiente cerrado donde se detonan los explosivos cuyas propiedades se desea medir. En él se acoplan sensores de presión.

Para la presente investigación, el Fraunhofer ICT ha modificado una cámara de combustión clásica, desarrollada anteriormente en el mismo instituto, dotándola con una salida para los gases que se producen durante la combustión del propelente. En la salida de gases se inserta un adaptador en el que se acopla una boquilla.

La OTAN en sus controles de calidad de desgaste en armas de fuego establece un número de disparos mínimo que un arma tiene que soportar en función de su calibre y de la munición que se dispare [114]. El método estándar en la industria alemana para medir la erosividad de un propelente difiere de la norma STANAG. En la industria se utiliza una cámara de combustión ventilada y se comprueba la pérdida de masa de las boquillas tras la combustión de los explosivos en el interior de la misma. La pérdida de masa se normaliza con respecto a la cantidad de propelente utilizada y se representa frente a la presión máxima alcanzada en la cámara durante el disparo. La curva de pérdida de masa normalizada frente a la presión máxima presenta un máximo. Este máximo se compara con los máximos obtenidos para otros propelentes. De esta forma se compara la erosividad de un propelente con respecto a otros [24]. Se trata de un método empírico de comparación de erosividad relativa de distintas municiones y requiere una amplia base de datos con la que comparar.

En este estudio, complementaria a la pérdida de masa de las boquillas indicada en el método estándar, se realizaron análisis metalográficos de las mismas para evaluar los efectos de la combustión de explosivos en el metal.

4.1.1. Análisis de partículas propelidas

Al efectuar disparos en la cámara de combustión ventilada, a través de la boquilla salen los gases de combustión, restos de pólvora no quemada y partículas que provienen de la boquilla misma. La morfología y tamaño de las partículas ayudan a identificar el mecanismo de desgaste que sufren los materiales [42] [43]. Para una completa evaluación del desgaste, el análisis de estas partículas de acero propelidas por la corriente de gases es necesario. No existen estudios en los que se recojan y analicen estas partículas.

4.2. Material y métodos

4.2.1. Material

4.2.1.1. Cámara de combustión ventilada

La cámara de combustión tiene un volumen interno de 102 ml (Figura 24 y Figura 25). Se define densidad de carga en la cámara a la relación entre la masa de pólvora en gramos y el volumen de la cámara en mililitros. En este trabajo se utilizó una densidad de de carga de 0,2 g/ml.

Los sensores utilizados para registrar la presión frente al tiempo son sensores 6205A de la firma Kistler (Figura 26a). Son sensores piezoeléctricos capaces de medir presiones máximas de 6000 bar. Para conseguir una mayor exactitud en la medición, los sensores se limitaron a 4000 bar de presión máxima y se calibraron para presiones de 3000 bar. El amplificador de señal es también de la firma Kistler, modelo 5015 (Figura 26b). El registro de la señal se llevó a cabo con un ordenador de MF Instruments con el software TransAS.

Para la recogida de las partículas que salgan propelidas durante el disparo, se diseñó un soporte que se fija frente a la salida de gases de la cámara de combustión (Figura 27). En el soporte se inserta una placa de aluminio sobre la que impactan y se recogen las partículas metálicas que salen despedidas de la cámara de compustión al hacer el disparo.

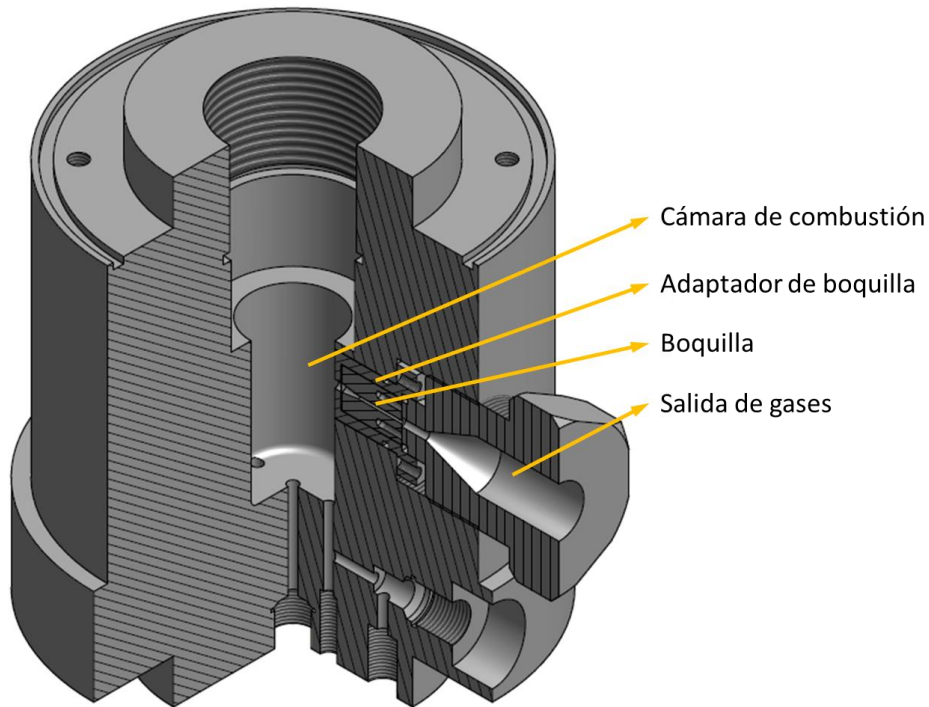


Figura 24: Esquema de la cámara de combustión ventilada.

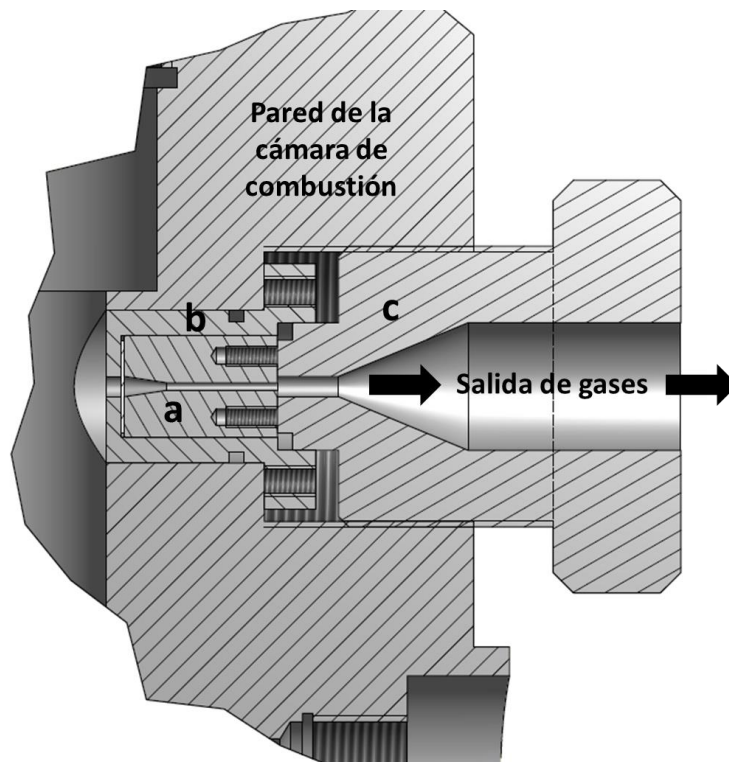


Figura 25: Vista transversal de la pared de la cámara de combustión ventilada (a) Detalle de la boquilla; (b) detalle del adaptador; (c) pieza para la sujeción de boquilla y adaptador a la pared de la cámara de combustión.

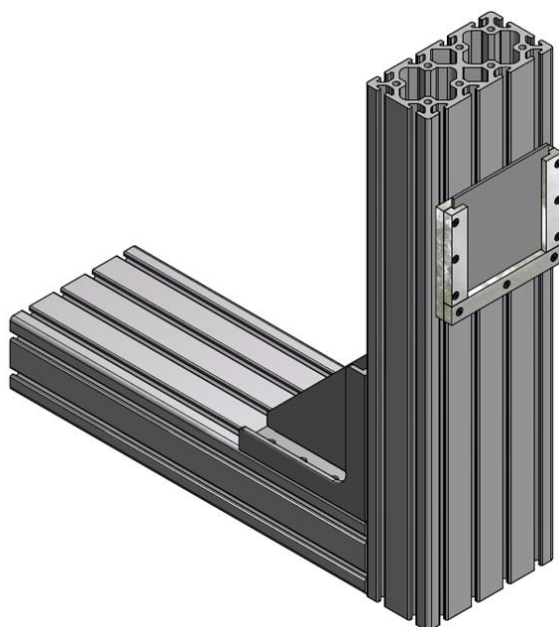


a

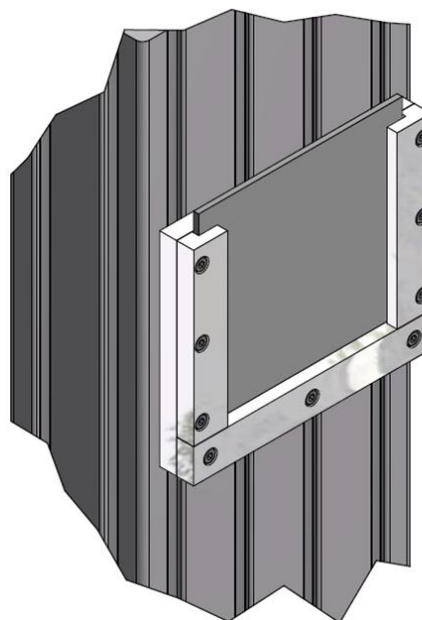


b

Figura 26: (a) Sensor de presión Kistler 6205A y (b) amplificador de señal Kistler 5015.



a



b

Figura 27: (a) Soporte para la recogida de partículas y (b) detalle de la chapa de aluminio donde las partículas impactan.

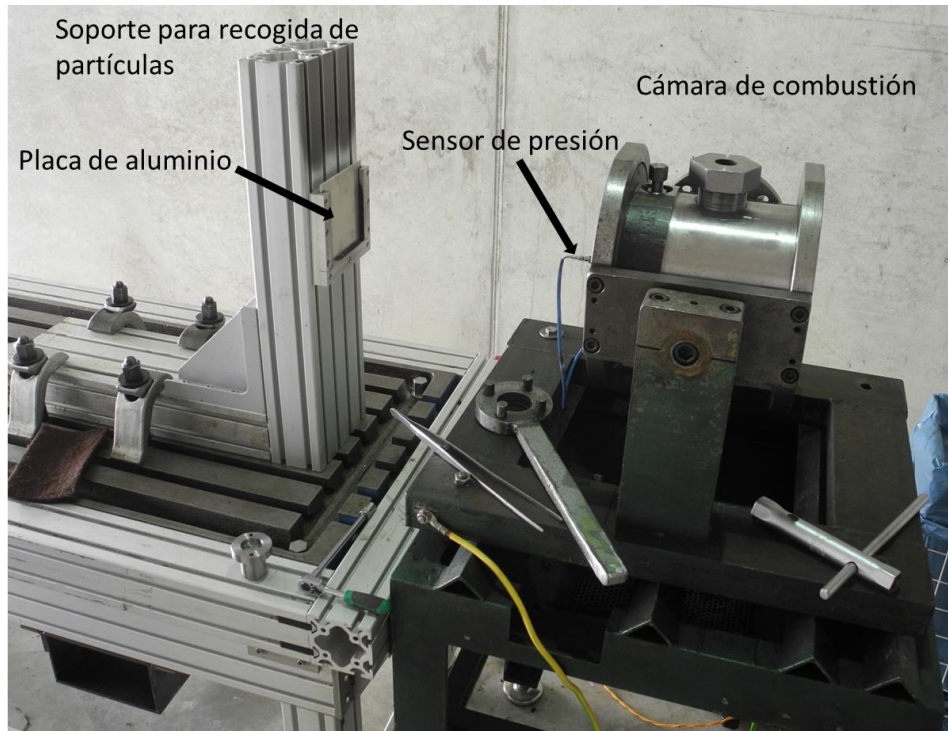


Figura 28: Cámara de combustión (derecha) con la salida de gases hacia arriba. El soporte de la cámara permite la rotación de la misma para facilitar el acoplamiento del sensor y la limpieza. A la izquierda se ve el soporte para la recogida de partículas, que se fija a una bancada.

4.2.1.2. Boquillas

Las boquillas utilizadas tienen la misma geometría que la utilizada en la industria alemana como norma interna en sus experimentos [24]. Un esquema de las mismas se puede ver en la Figura 29. Los materiales utilizados para construir las boquillas figuran en la Tabla 7. Las propiedades mecánicas de los distintos aceros se describen en la Tabla 6.

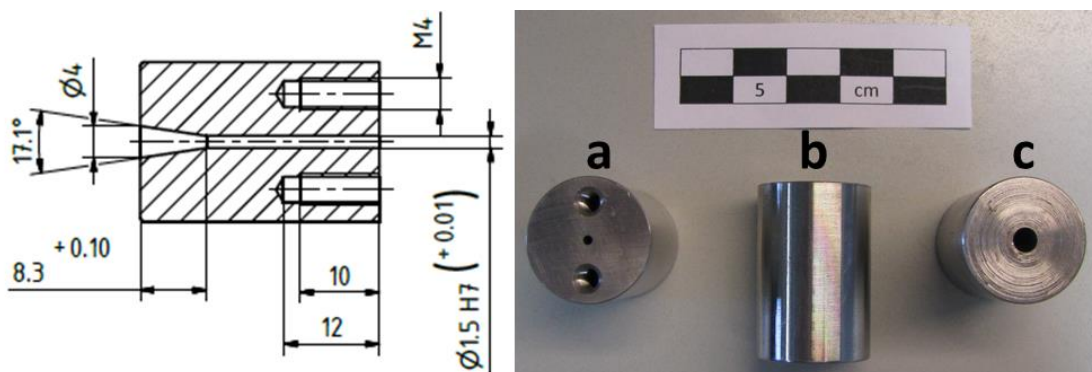


Figura 29: Esquema de una boquilla. Las dos ranuras marcadas por el tamaño de rosca M4 en la imagen de la izquierda están incluidas para facilitar la extracción de la boquilla del adaptador tras los disparos. A la derecha, (a) es la vista de la salida de gases, (b) vista lateral y (c) vista de la entrada de gases.

Tabla 7: Materiales utilizados para producir las boquillas.

Material	Tratamiento
42CrMo4	Sin tratamiento
	Recocido subcrítico
30CrNiMo8	Sin tratamiento
	Recocido subcrítico

4.2.1.3. Propelente

En la cámara de combustión se detonaron distintos propelentes (ver Tabla 8) para evaluar su efecto sobre la boquillas de acero descritas en el apartado anterior. Las propiedades termodinámicas de cada propelente se encuentran en el Apéndice: Propelentes.

Tabla 8: Lista de propelentes explotados en la cámara de combustión.

Propelente	Tipo	Composición [% en masa]	Aplicación	Fabricante
SP 2	Pólvora negra, grano esférico, combustión regresiva*	75 % nitrato potásico, 15 % carbono, 10 % azufre	Armas de caza, calibre pequeño	Pulver Schweizer
Rottweil R902	De base simple, grano cilíndrico, combustión regresiva*	99 % nitrocelulosa, 1 % grafito	Calibre 7,62 x 51 mm OTAN	RWS Rottweil (RUAG Ammotec GmbH)
JA2	De base doble, combustión progresiva** (uso militar)	94 % nitrocelulosa, 5 % nitroglicerina, 1 % grafito	Calibre 120 mm (tanque Leopard 2)	Nitro Chemie para el ejército alemán (Bundeswehr)

*Durante la combustión de un propelente regresivo, el área de los granos de propelente disminuye a lo largo del tiempo hasta que la totalidad del mismo se ha consumido [115].

**Durante la combustión de un propelente progresivo, el área de los granos de propelente aumenta hasta que la totalidad del mismo se ha consumido, garantizando una producción de gases que aumenta a lo largo del tiempo de reacción [115].

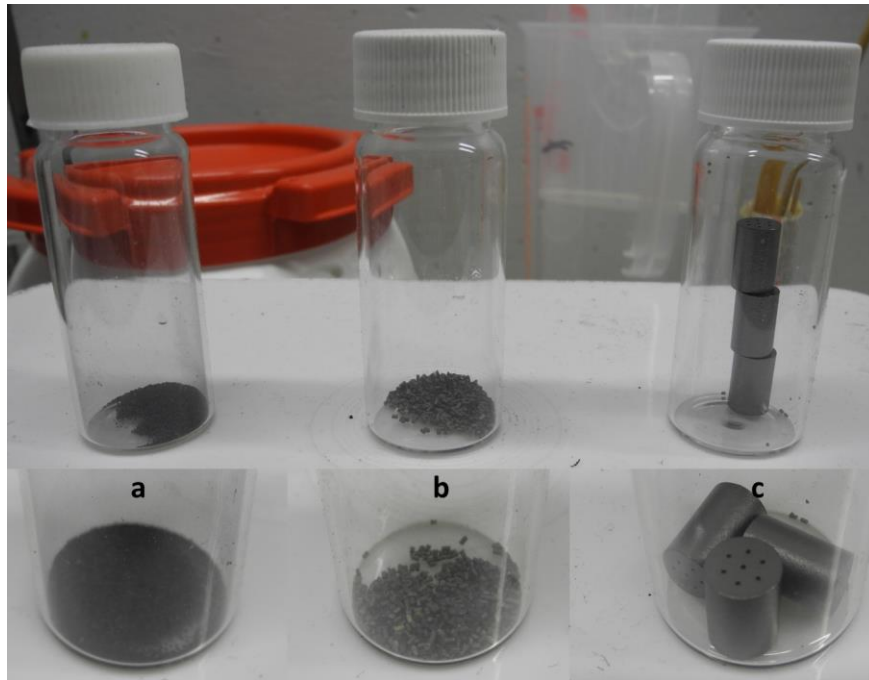


Figura 30: (a) granos esféricos de pólvora negra, (b) granos cilíndricos de 1 mm de longitud con un agujero de R902 y (c) granos cilíndricos de 20 mm de longitud con siete agujeros de JA2.

En todos los disparos efectuados se utilizó nitrato de potasio y boro (BKNO_3) como carga iniciadora. Para el propelente R902 con boquillas sin tratamiento térmico se utilizaron 0,5 g de BKNO_3 . Para el resto de disparos se utilizaron 1,5 g. Para cada boquilla y cada propelente se realizaron al menos tres disparos.

4.2.1.4. Cañón reglamentario

Para comparar los resultados de la cámara con resultados cañones reales, se recibieron muestras del cañón reglamentario de un arma de fuego utilizada por el ejército alemán. Por motivos de confidencialidad no se pueden incluir los datos de calibre del cañón ni de la munición con la que se disparó. Las muestras se corresponden con tres secciones distintas del arma: zona cercana a la recámara, zona media y boca del cañón.

4.2.2. Métodos de evaluación del desgaste

4.2.2.1. Boquillas

La evaluación del desgaste de las boquillas se lleva a cabo con la siguiente secuencia:

1. Pesada de cada boquilla antes de realizar el primer disparo.
2. Primer disparo con el propelente que corresponda con registro de la presión frente al tiempo en la cámara de combustión durante el proceso.
3. Pesada de la boquilla tras el primer disparo.
4. Análisis metalográfico por microscopía electrónica de barrido. Este es un ensayo destructivo que no se realiza en las boquillas que se van a seguir utilizando posteriormente. Se prestará especial atención a los siguientes parámetros.
 - a. Transformaciones de fase.

- b. Aparición de precipitados o productos de la reacción química entre los gases y el acero.
 - c. Medidas de microdureza.
 - d. Aumento del diámetro interior de la boquilla.
5. Realización de más disparos con registro de los valores de presión frente al tiempo en la cámara de combustión.
6. Análisis metalográfico análogo al punto 4.

La cámara de combustión se limpia después de cada disparo. Las roscas se han de engrasar para facilitar la apertura de la cámara.

La masa perdida tras un disparo se normaliza con respecto a la masa de propelente que se ha utilizado tal y como se describe aquí [24]. De esta forma se obtienen resultados comparables independientemente del volumen de la cámara de combustión.

Las boquillas utilizadas para estos experimentos son de dos tipos: las fabricadas sin recibir ningún tipo de tratamiento térmico y aquellas con el tratamiento térmico de recocido subcrítico investigado en la sección 3 de este estudio. La preparación y análisis metalográfico de estas muestras se hizo como en el apartado 3.2.3.

El registro de las curvas de presión frente al tiempo cumple el propósito de controlar que el disparo se realiza correctamente. Además, proporciona datos relevantes para el desarrollo de modelos teóricos de intercambio de calor que se describen en la sección siguiente.

4.2.2.1. Partículas propelidas

Las partículas que salen propelidas de la cámara impactan contra una placa de aluminio situada en frente de la salida de gases. Las placas fueron cambiadas tras cada disparo y se analizaron por microscopía electrónica de barrido para determinar el tamaño y la morfología de las partículas y fluorescencia de rayos X por energía dispersiva para determinar su composición.

Las placas de aluminio no se lavaron tras los disparos para poder analizar cualquier resto que hubiese quedado sobre ellas.

4.2.2.2. Cañón reglamentario

Se realizó un análisis metalográfico análogo al realizado en el punto 4 de la sección 4.2.2.1.

4.3. Resultados

Durante la realización de los experimentos se observó que la explosión más violenta la provocaba el propelente de nitrocelulosa y nitroglicerina (JA2), seguido del propelente de nitrocelulosa (R902). La detonación de pólvora negra (SP2) resultó en llamaradas anaranjadas saliendo del reactor. Con R902 y JA2 la llamarada es más fugaz y luminosa. Con JA2 se observaron además partículas incandescentes saliendo de la cámara.

En la Figura 31 se observa la secuencia de un disparo con JA2. Entre los fotogramas (b) y (c) de la figura existe otra imagen en la que la llamarada era tan brillante que la cámara quedó cegada por la sobreexposición a la luz. Las chispas son partículas de acero incandescente y restos de propelente en combustión.

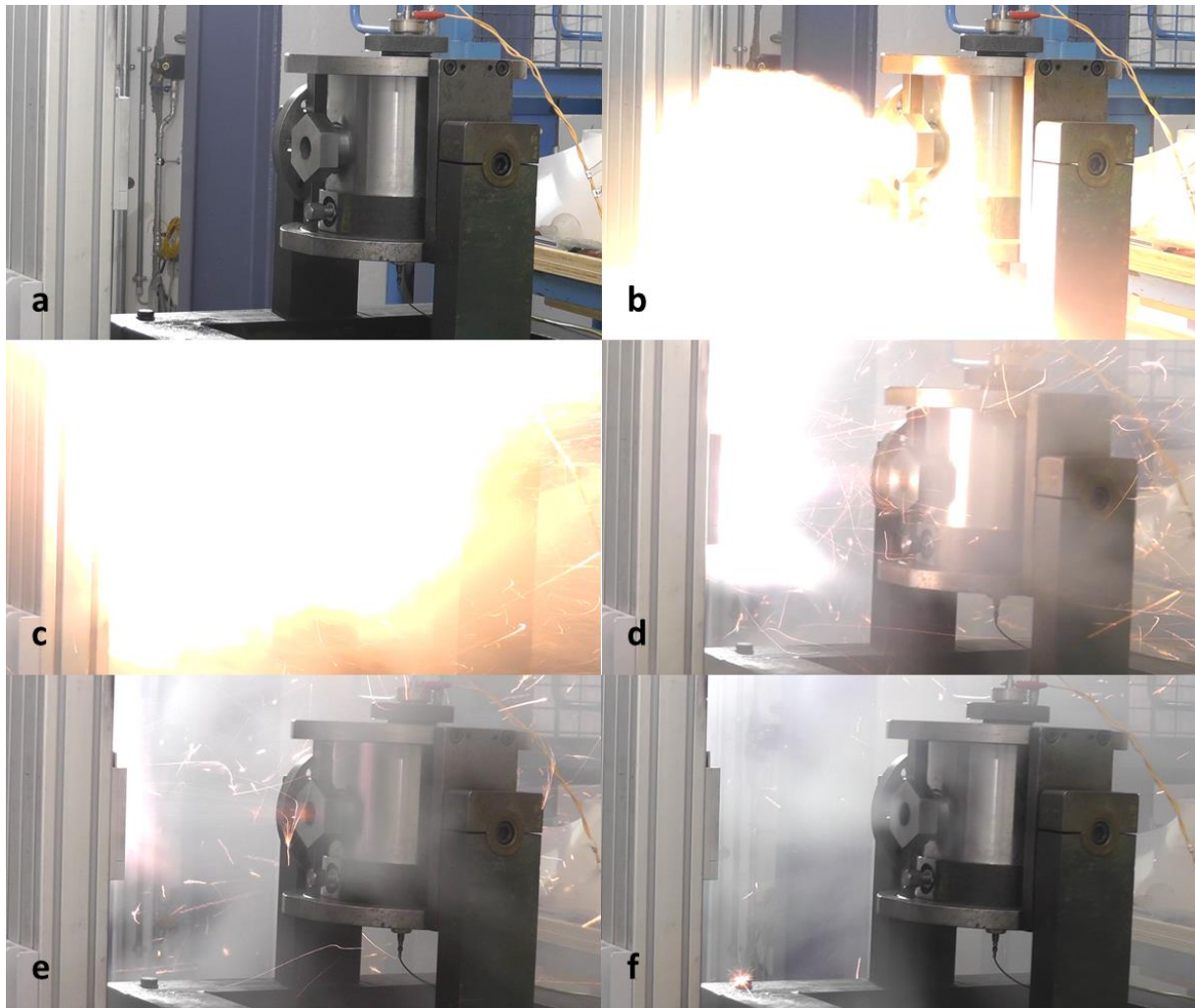


Figura 31: Secuencia de un disparo con el propelente JA2, siendo (a) el momento previo a la detonación y (f) el fin de la misma.

4.3.1. Curvas de presión y pérdida de masa

La Figura 32 muestra las típicas curvas de presión registradas durante el primer disparo con los tres propelentes utilizados en la investigación. La pólvora negra, de grano fino y forma esférica (Figura 30a), genera presiones máximas en torno a 600 bar y su

combustión es más lenta en comparación con los otros propelentes, durando eso sí más tiempo. La combustión deja muchos residuos sólidos. Los granos de nitrocelulosa del polvo R902 (Figura 30b) son cilíndricos con una longitud de 1 mm. Con presiones máximas de en torno a 2250 bar, no generan prácticamente residuos sólidos. El propelente JA2 (Figura 30c), de nitrocelulosa y nitroglicerina, produce también presiones máximas en torno a 2250 bar. Su combustión es ligeramente más lenta que la de R902, indicado por una menor pendiente de la curva en las fases iniciales de la combustión. Los perfiles de todas las curvas de presión son independientes del tipo de material usado en la boquilla. Los datos termodinámicos de los propelentes se presentan en el Apéndice: Propelentes.

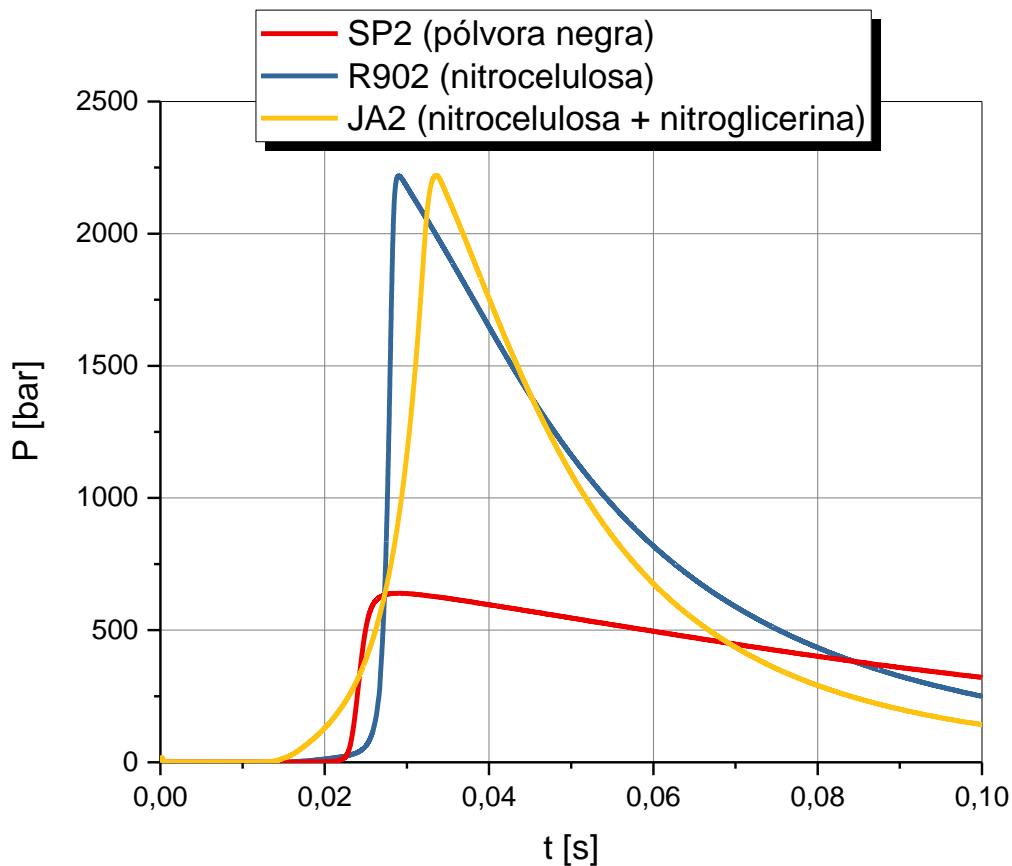


Figura 32: Típicas curvas de presión del primer disparo en la cámara de combustión obtenidas con cada uno de los tres propelentes. Los perfiles son independientes del tipo de material usado en la boquilla y de su dureza.

Al realizar disparos consecutivos con la misma boquilla se observa una caída progresiva de la presión máxima, así como la menor duración del disparo (Figura 33). La caída de presión es más abrupta en el segundo disparo consecutivo con la misma boquilla en el caso del propelente de nitrocelulosa y nitroglicerina (JA2) (Figura 34) que con el propelente de nitrocelulosa (Figura 33). El aumento del diámetro de la boquilla para cada material y cada propelente se puede ver en la Tabla 9.

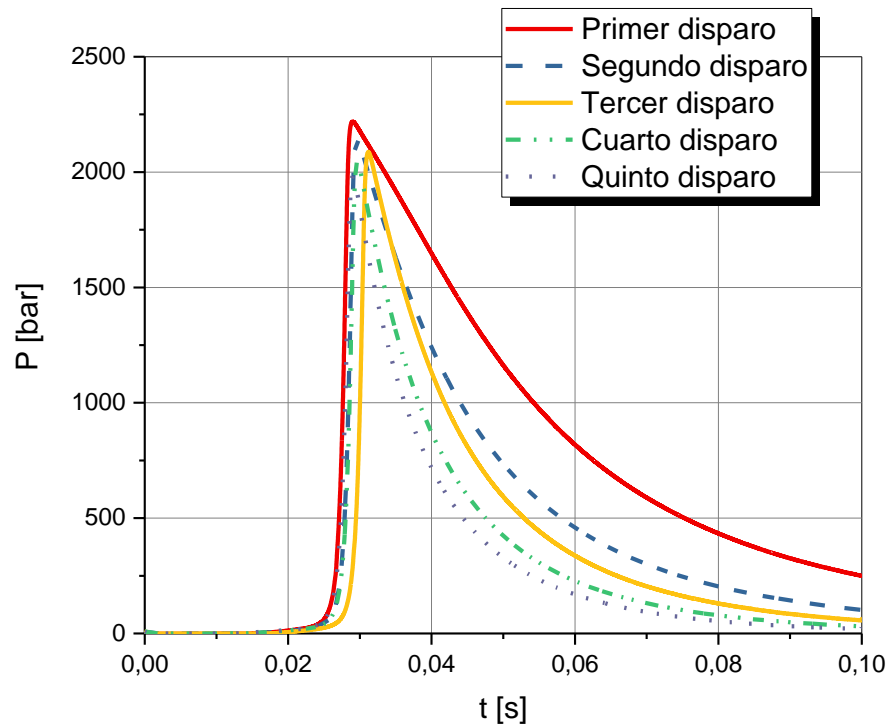


Figura 33: Disparos consecutivos con la misma boquilla del material 42CrMo4 sin tratamiento térmico y con el propelente de nitrocelulosa (R902).

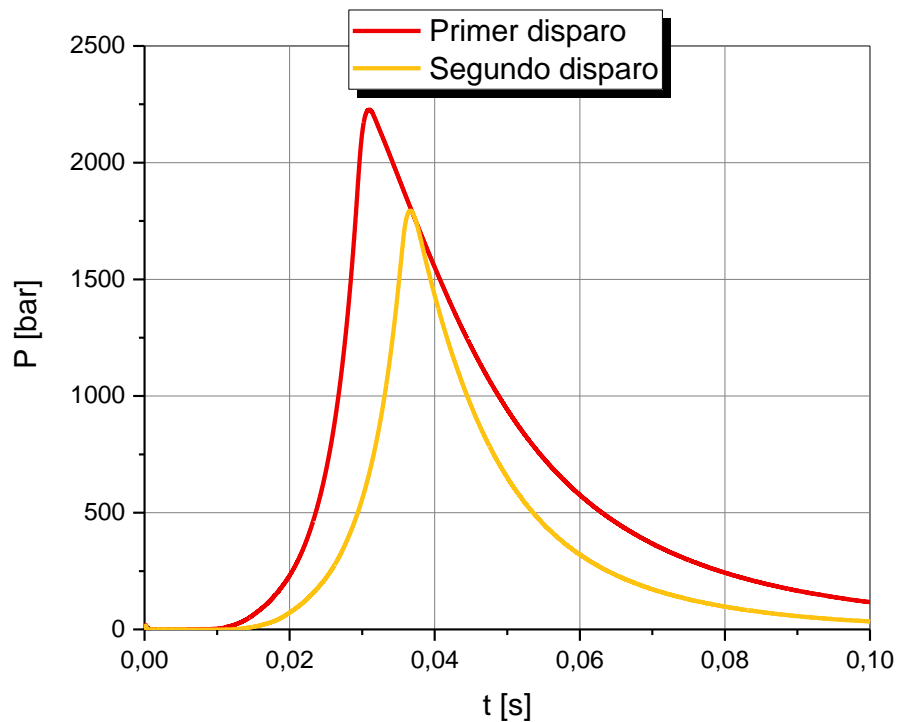


Figura 34: Disparos consecutivos con la misma boquilla del material 42CrMo4 con tratamiento térmico y con el propelente de nitrocelulosa y nitroglicerina (JA2).

Tabla 9: Aumento del diámetro de la boquilla para cada material, cada propelente y cada disparo.

Boquilla	Propelente	Número de disparos	Δ diámetro de la boquilla [mm]	Δ diámetro por disparo [mm]
42CrMo4 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	SP2	1	0,1	0,1
42CrMo4 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	R902	1	1,25	1,25
42CrMo4 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	R902	5	2,15	0,43
42CrMo4 (sin tratar)	R902	10	2,70	0,27
42CrMo4 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	JA2	1	2,85	2,85
30CrNiMo8 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	SP2	1	0,1	0,1
30CrNiMo8 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	R902	1	1,25	1,25
30CrNiMo8 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	R902	5	2,30	0,46
30CrNiMo8 (sin tratar)	R902	10	2,90	0,29
30CrNiMo8 (sin tratar y tras recocido subcrítico)	JA2	1	2,80	2,80

La Tabla 10 y la Figura 36 recogen los resultados de pérdida de masa en las boquillas obtenidos en la cámara de combustión ventilada. Se efectuaron tres disparos con cada propelente para cada tipo de boquilla.

Tabla 10: Resultados obtenidos tras los disparos en la cámara de combustión empleando boquillas estándar.

Boquilla	Propelente	Presión máxima [bar]	Δ masa / masa propelente
42CrMo4 (sin tratar)	SP2	669 ± 14	0.0068 ± 0.0003
42CrMo4 duro (recocido subcrítico)	SP2	703 ± 34	0.0074 ± 0.0004
42CrMo4 (sin tratar)	R902	2213 ± 4	0.0300 ± 0.0002
42CrMo4 duro (recocido subcrítico)	R902	2282 ± 11	0.036 ± 0.001
42CrMo4 (sin tratar)	JA2	2225 ± 8	0.057 ± 0.001
42CrMo4 duro (recocido subcrítico)	JA2	2240 ± 6	0.057 ± 0.001
30CrNiMo8 (sin tratar)	SP2	654 ± 6	0.0067 ± 0.0002
30CrNiMo8 duro (recocido subcrítico)	SP2	658 ± 6	0.0071 ± 0.0006
30CrNiMo8 (sin tratar)	R902	2233 ± 1	0.0328 ± 0.0007
30CrNiMo8 duro (recocido subcrítico)	R902	2299 ± 6	0.038 ± 0.001
30CrNiMo8 (sin tratar)	JA2	2256 ± 9	0.0557 ± 0.0006
30CrNiMo8 duro (recocido subcrítico)	JA2	2248 ± 10	0.055 ± 0.001

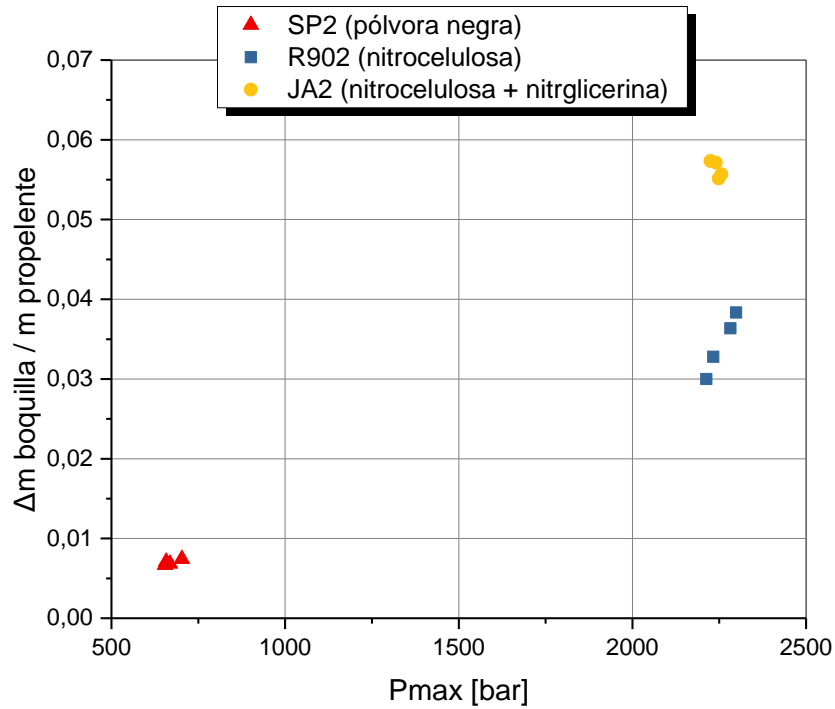


Figura 35: Pérdida de masa normalizada frente a la presión máxima alcanzada. No se ha hecho distinción entre el tipo de material utilizado en la boquilla.

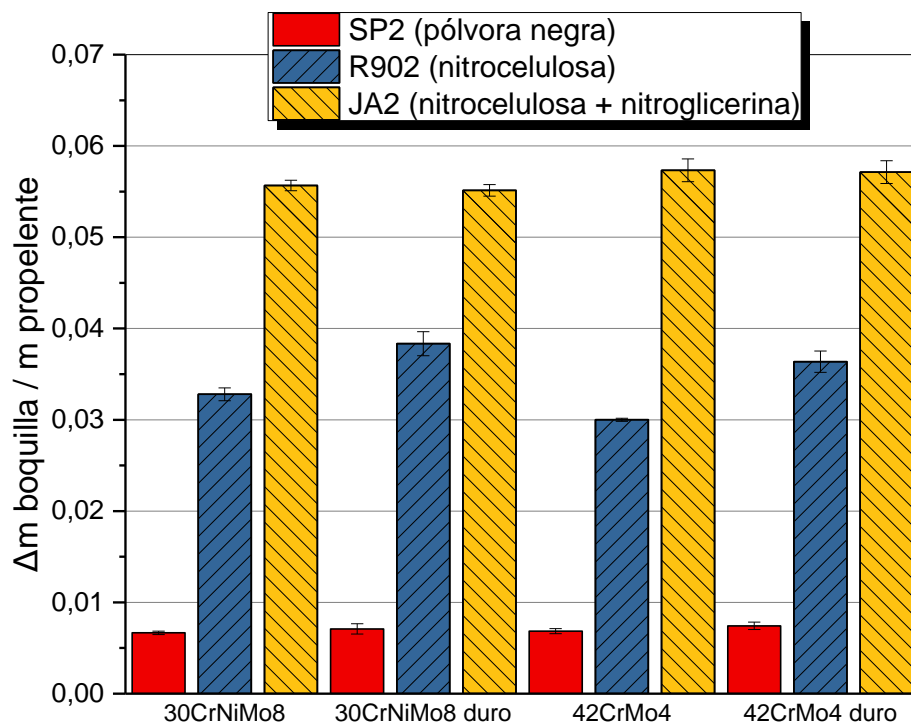


Figura 36: Pérdida de masa normalizada frente al tipo de material de la boquilla para cada propelente.

4.3.2. Análisis metalográfico de las boquillas

Tras los disparos, las boquillas fueron cortadas transversalmente, desbastadas, pulidas y observadas al microscopio óptico y electrónico.

La Figura 37 muestra el corte transversal típico de boquillas disparadas una única vez. El efecto más destacable es el aumento de diámetro del canal interior, siendo este aumento mayor en el caso del propelente JA2, seguido de R902 y por último de SP2, lo que da una idea de la erosividad de los mismos.

La Figura 38 muestra el corte transversal de boquillas disparadas múltiples veces con el mismo propelente (R902). Se observa la progresiva deformación de la pared a medida que se producen más disparos.

De ejemplo se muestran boquillas de acero 30CrNiMo8 sin tratamiento térmico. Los resultados para las muestras tratadas con el recocido subcrítico y para el acero 42CrMo4 (con y sin tratamiento térmico) son similares en todos los casos.

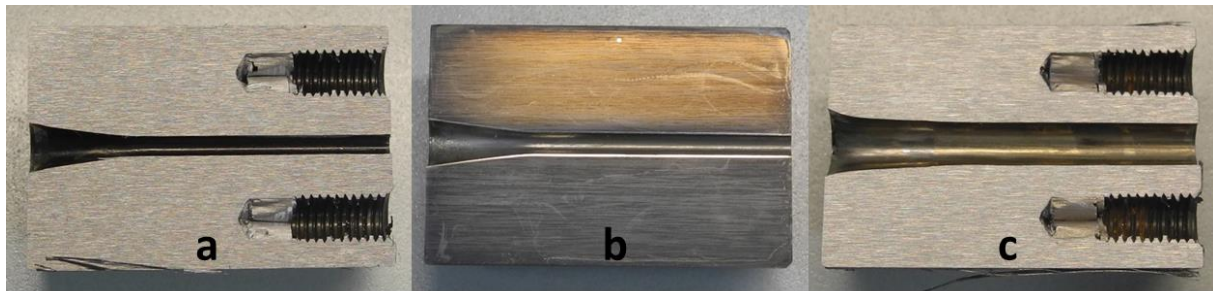


Figura 37: Corte transversal de boquillas de acero 30CrNiMo8 tras un único disparo con los propelentes (a) pólvora negra (SP2), (b) nitrocelulosa (R902) y (c) nitrocelulosa y nitroglicerina (JA2).

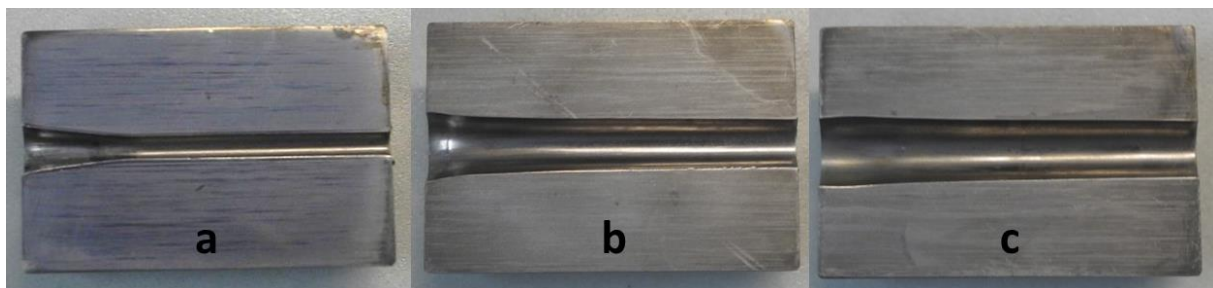


Figura 38: Corte transversal de boquillas de acero 30CrNiMo8 disparadas con el propelente de nitrocelulosa (R902) (a) una vez, (b) cinco veces y (c) diez veces.

En la Figura 39 se aprecian los orificios de salida de las boquillas disparadas una vez para los tres propelentes investigados. El anillo que se aprecia alrededor del agujero del canal en (c) no es plano, sino que se adentra hacia el canal formando un cono.

La Figura 40 muestra los efectos de un disparo en la pared de la boquilla. La estructura inicial se calienta por efecto del paso de gases de combustión por el canal. La temperatura alcanzada por el material es suficiente para dar lugar a la transformación

martensítica, confirmada por microdureza. Los resultados son similares para todas las boquillas y todos los propelentes. La Figura 41 muestra la zona afectada por el calor.

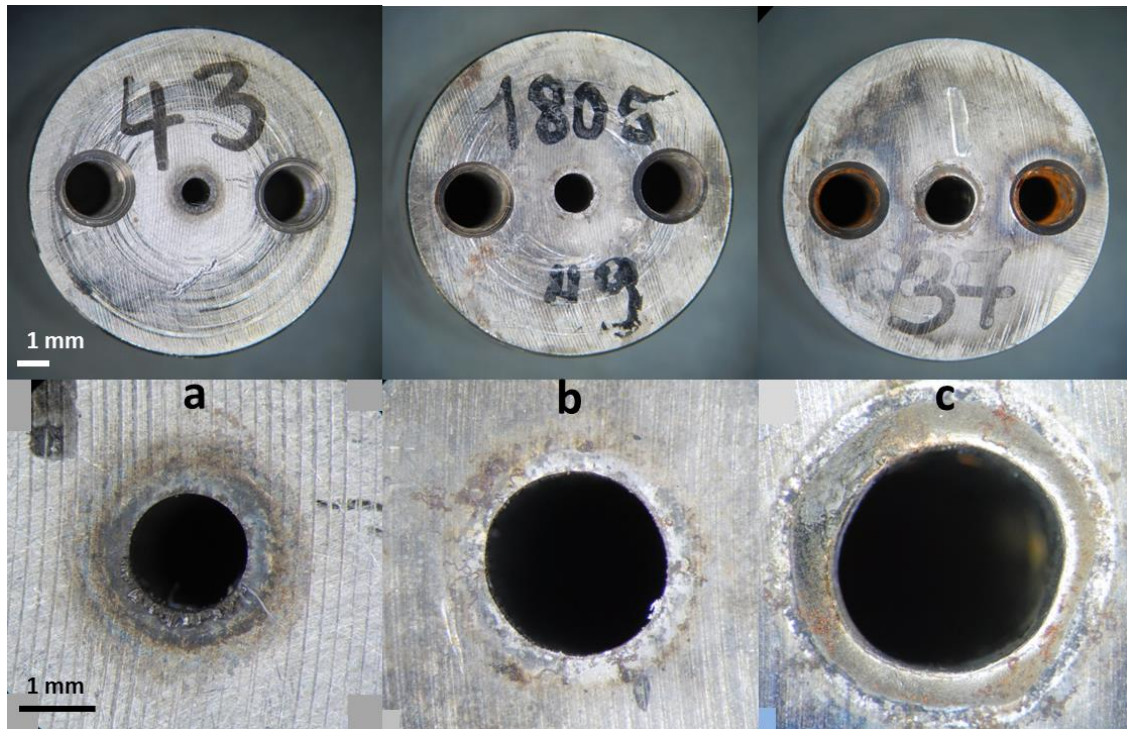


Figura 39: (a) boquilla tras un disparo con pólvora negra, (b) tras un disparo con nitrocelulosa (R902) y (c) tras un disparo con nitrocelulosa y nitroglicerina (JA2).

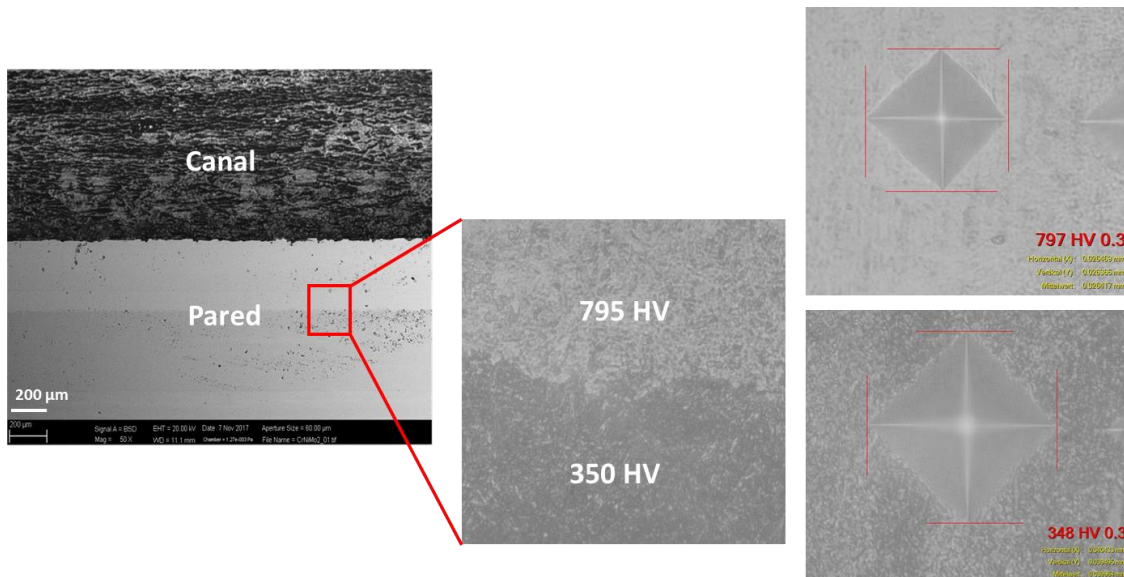


Figura 40: Micrografía de una boquilla disparada. A la izquierda se observa el canal y la pared de la boquilla. En medio se muestra el detalle de la interfase entre las microestructuras original y final de la pared con sus valores de HV. A la derecha las huellas de microdureza de las fases inicial (abajo) y final (arriba).

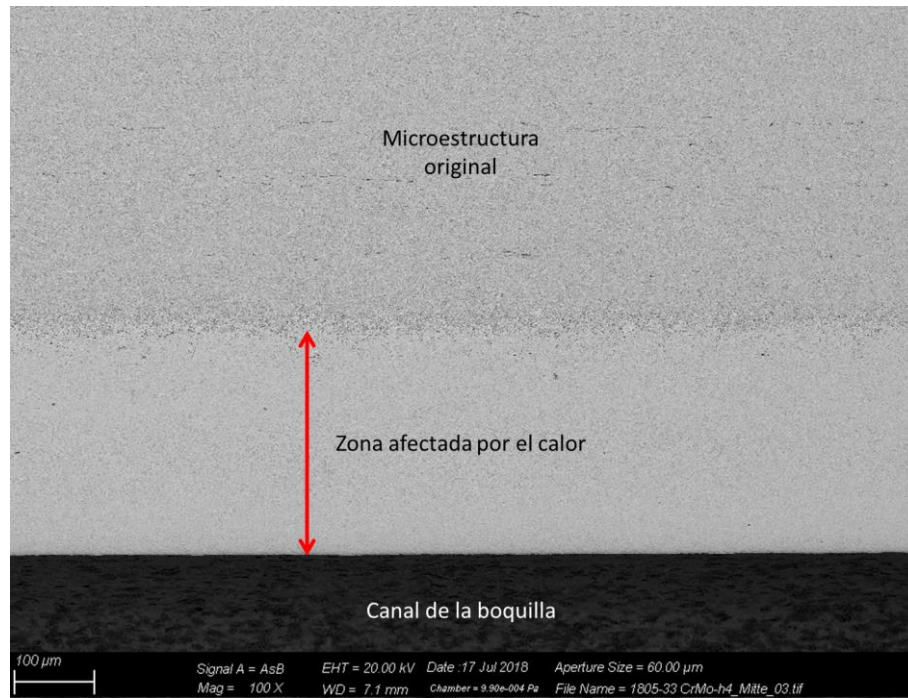


Figura 41: Zona afectada por el calor de una boquilla tras un disparo con pólvora negra. El cambio de fase afecta en todos los casos hasta unas 300 μm de profundidad.

En las boquillas disparadas con pólvora negra (Figura 42 a 44) existen dos zonas distintas de desgaste. En la zona de entrada de gases (Figura 42) se aprecian residuos sólidos procedentes de la combustión de la pólvora. La interfase que se aprecia en la Figura 42 es el final del cono de entrada de gases y el comienzo del canal cilíndrico (ver Figura 29 izquierda). En la zona del cono (Figura 43) se aprecian microfusiones de material en forma de pequeños pozos, restos de propelente quemado adheridos y líneas de desgaste que siguen la dirección del flujo de gases.

Las regiones media y de salida de gases (Figura 44) presentan también residuos sólidos de propelente quemado y microfusiones de material, pero no se aprecian marcas del flujo de gases. Los límites de grano del material son más visibles.

Para las boquillas disparadas con el propelente R902 de nitrocelulosa (Figura 45 a 50) existen tres zonas distintas de desgaste. La zona de entrada de gases (Figura 45) se caracteriza por presentar una película de material sobre la superficie del acero. Los análisis muestran que se trata de bismuto, un elemento presente en algunas municiones para minimizar o evitar la precipitación de cobre en el interior del ánima. La superficie del acero (Figura 46) presenta en esta zona un desgaste térmico en forma de irregularidades en la superficie y zonas de microfusión similar a las boquillas disparadas con pólvora negra.

La zona media del canal (Figura 47 y Figura 48) presenta una gran cantidad de depósitos de bismuto, que se observa en las micrografías como un precipitado blanco al aumentar el contraste. Las microfusiones y los límites de grano son observables.

La zona de salida de gases es similar a la zona media, con la distinción de que en los límites de grano se puede detectar zinc, otro componente de algunas municiones. En las tres zonas se puede apreciar las marcas del flujo de gases, bien por la distribución paralela de los depósitos de bismuto (Figura 47 y Figura 49), bien por las marcas físicas observables en la superficie (Figura 45).

Las boquillas disparadas con JA2 (Figura 51 a 54) son la que presentan un mayor desgaste tanto en forma de pérdida de masa como de aumento del diámetro del canal de la boquilla. En la zona de entrada de gases (Figura 51) se aprecia el efecto del flujo de gases en forma de líneas marcadas en la superficie. Las manchas oscuras en la Figura 51 son restos de propelente adheridos. El choque térmico es el más extremo de las boquillas estudiadas, con multitud de microfusiones y observándose las grietas en los límites de grano (Figura 52).

La zona de salida de gases es similar a la de entrada (Figura 53), con la particularidad de que se aprecian zonas más extensas intra e intergranulares producto del arrancamiento de material debido a la violencia del choque térmico unido a la gran turbulencia del flujo de gases (Figura 54).

Los ejemplos que se muestran son de boquillas de 30CrNiMo8 con tratamiento térmico de recocido subcrítico. Los efectos observados son equivalentes para los dos aceros estudiados, tanto para las muestras tratadas térmicamente como para las muestras sin tratamiento.

Boquilla disparada con SP2 (pólvora negra)

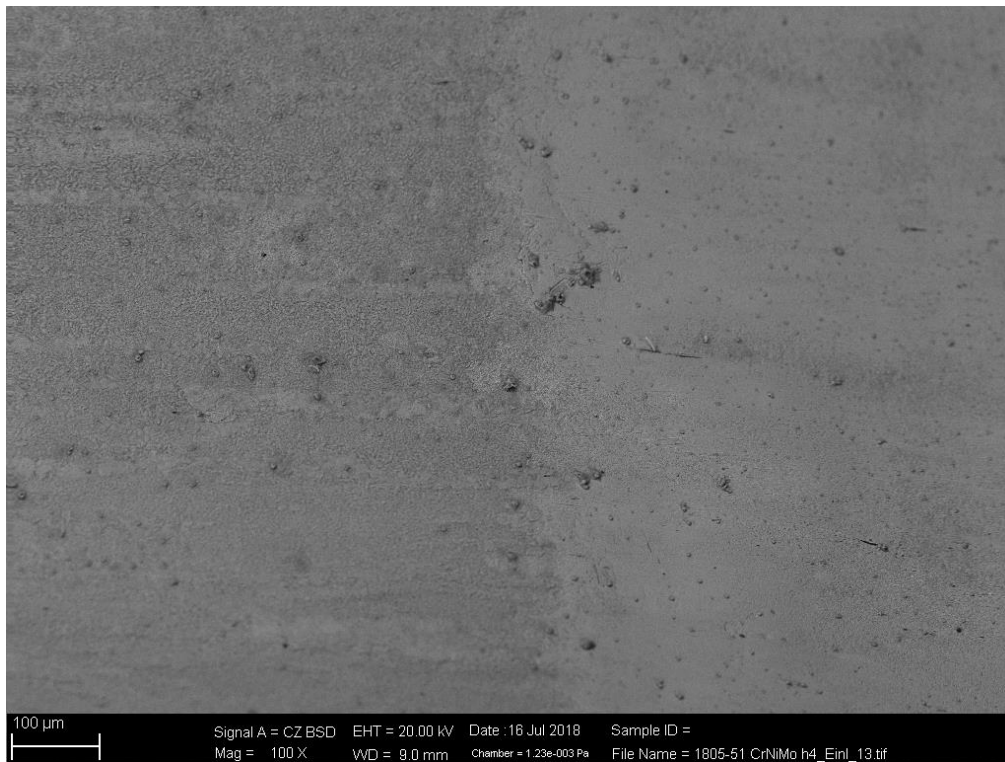


Figura 42: Canal de boquilla disparada con pólvora negra, zona de entrada de gases (el flujo de gases viaja desde la derecha hacia la izquierda).

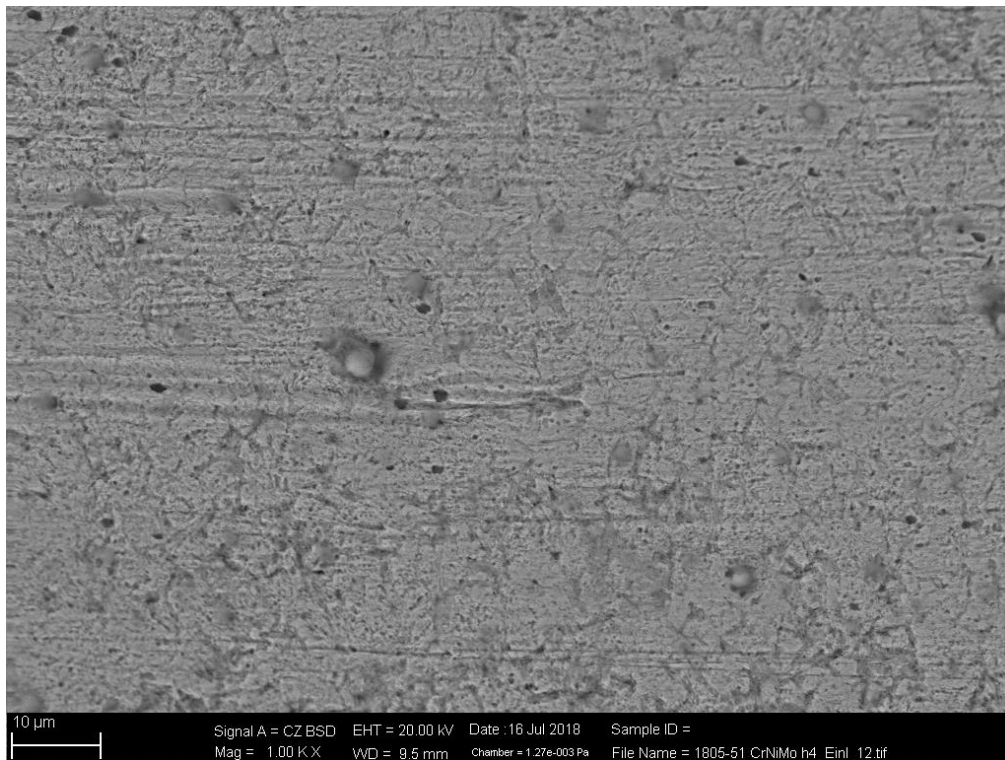


Figura 43: Detalle de la zona de entrada de gases, zona cónica del canal.

Boquilla disparada con SP2 (pólvora negra)

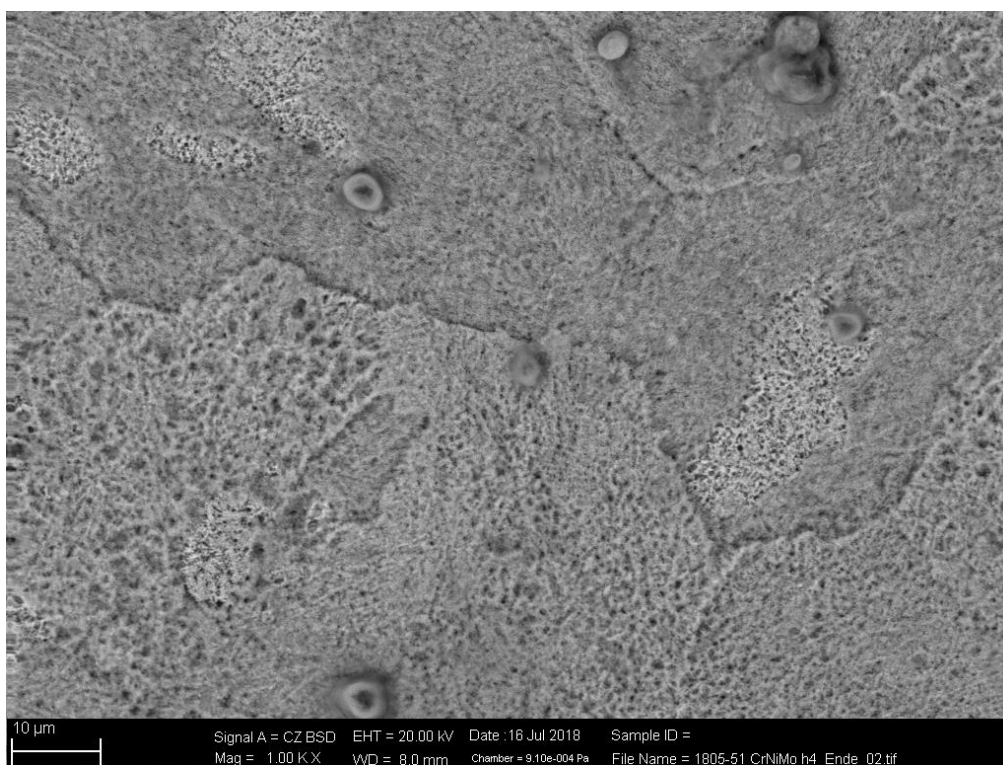


Figura 44: Canal de boquilla, zona media y de salida de gases.

Boquilla disparada con R902 (nitrocelulosa)

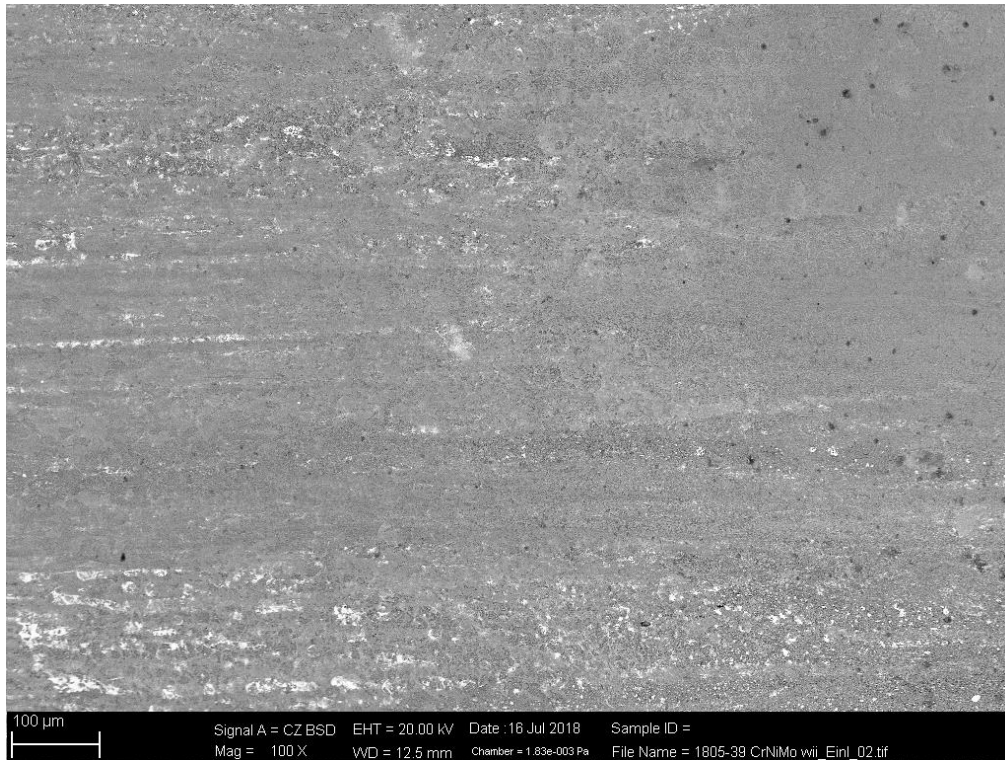


Figura 45: Canal de boquilla disparada con propelente de nitrocelulosa, zona de entrada de gases (el flujo viaja desde la derecha hacia la izquierda).

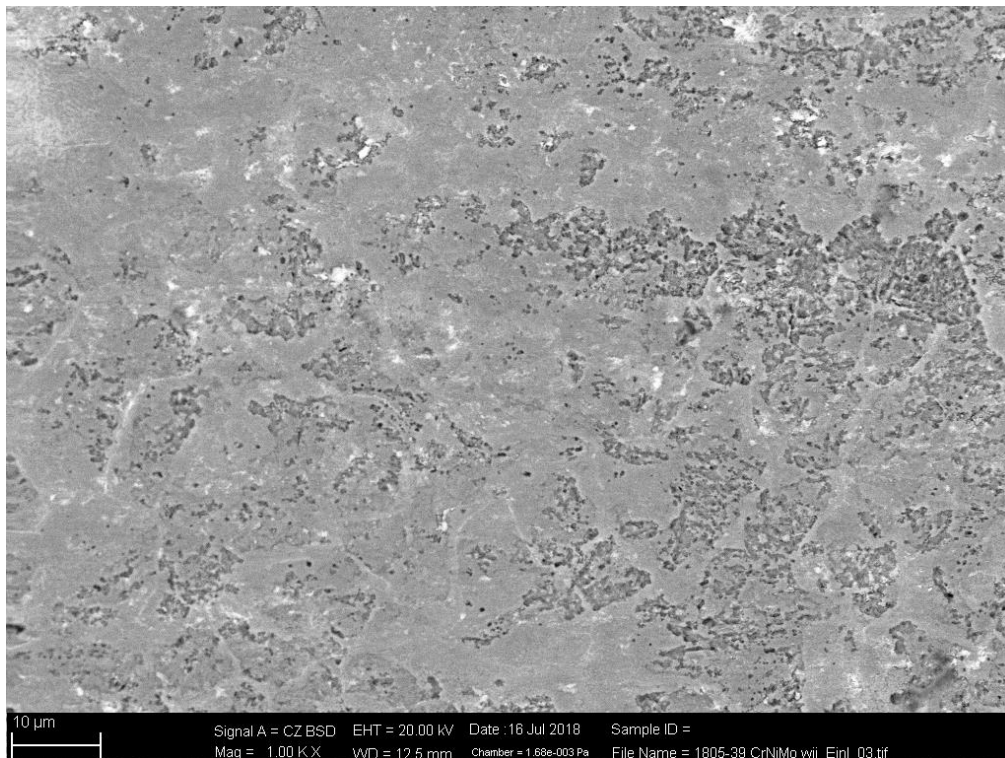


Figura 46: Detalle de la zona de entrada de gases.

Boquilla disparada con R902 (nitrocelulosa)

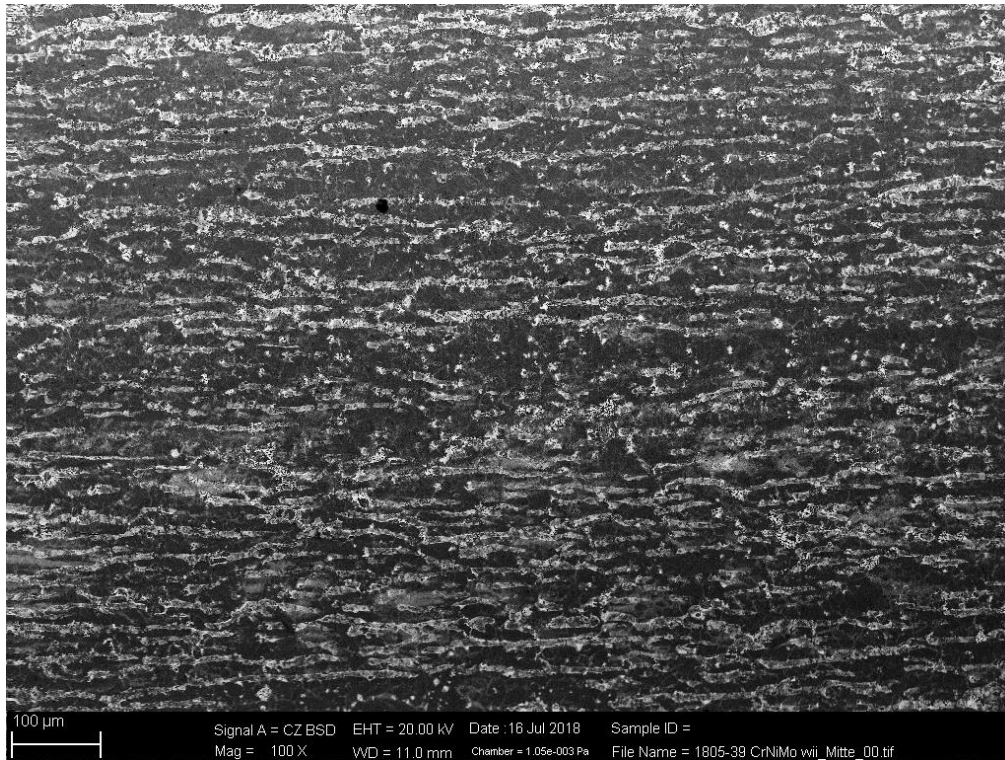


Figura 47: Zona media del canal (el flujo de viaja desde la derecha hacia la izquierda).

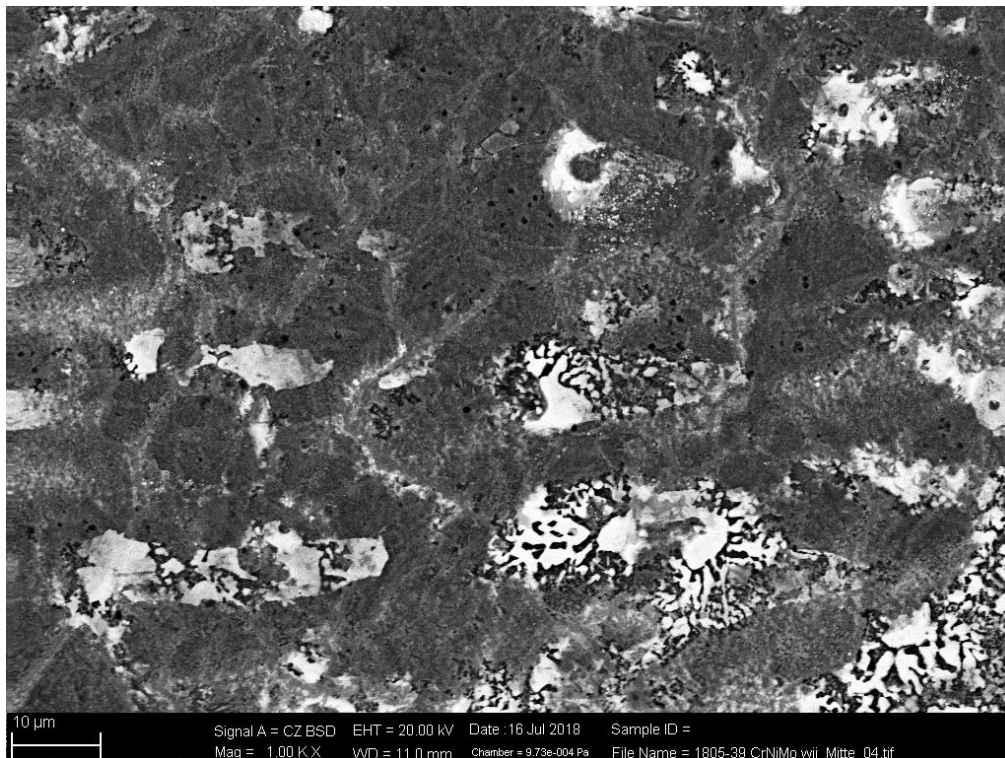


Figura 48: Detalle de la zona media del canal.

Boquilla disparada con R902 (nitrocelulosa)



Figura 49: Zona de salida de gases de una boquilla.

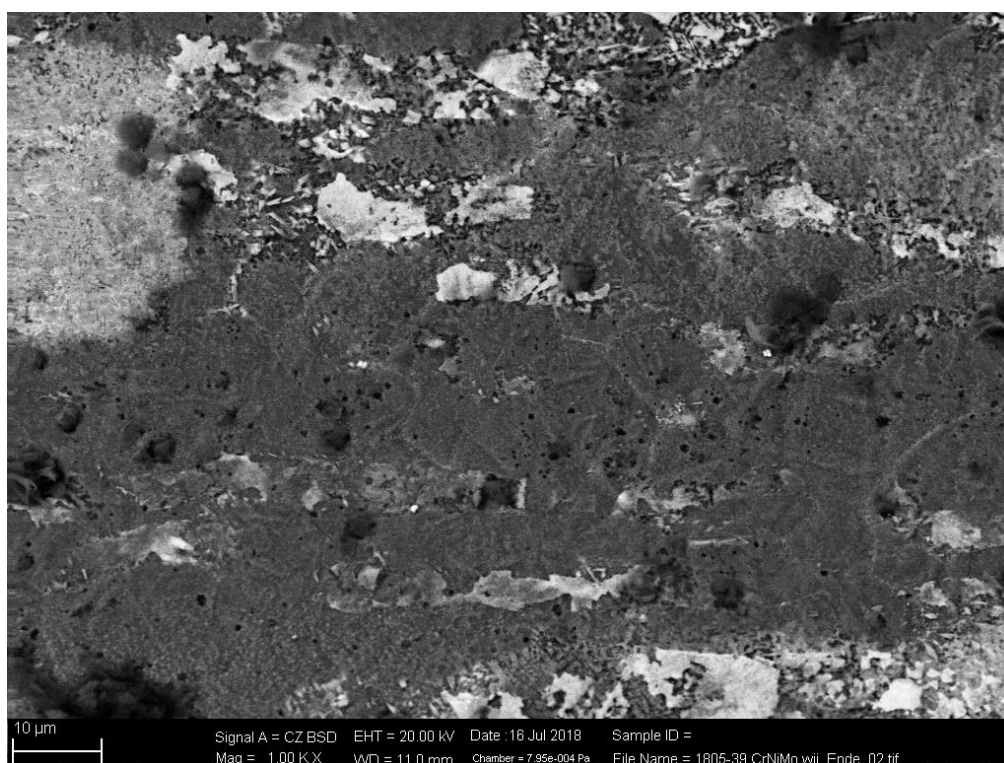


Figura 50: Detalle de la zona de salida de gases.

Boquilla disparada con JA2 (nitrocelulosa y nitroglicerina)

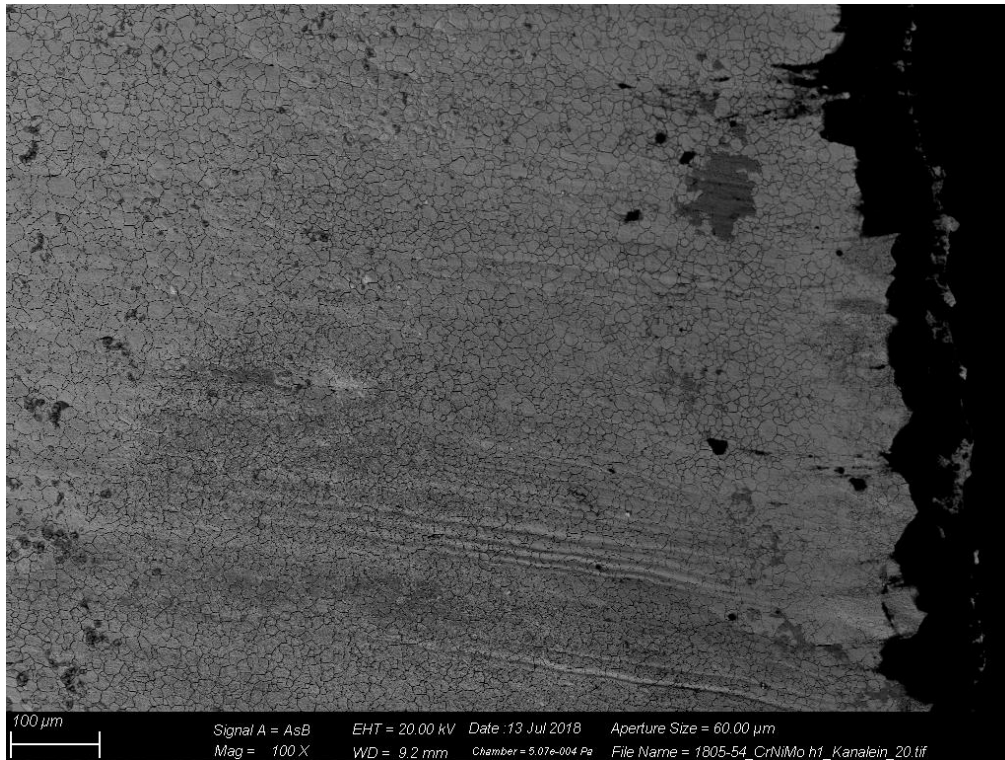


Figura 51: Entrada de gases de una boquilla disparada con JA2 (flujo de gases de derecha a izquierda).

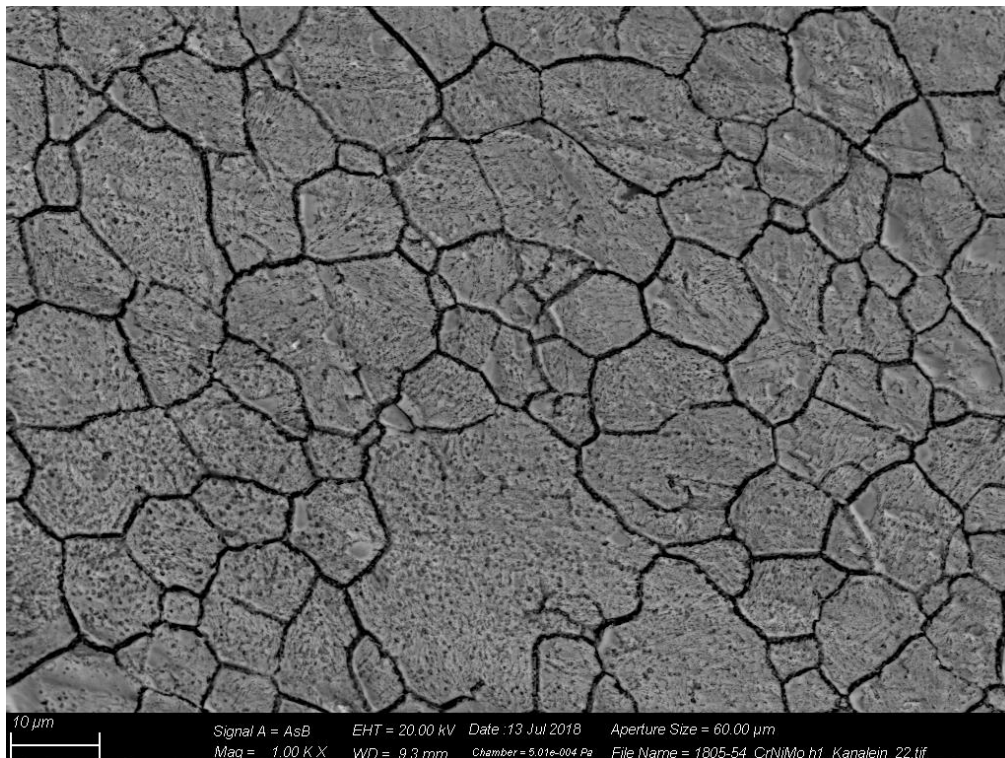


Figura 52: Detalle de la zona de entrada de gases.

Boquilla disparada con JA2 (nitrocelulosa y nitroglicerina)

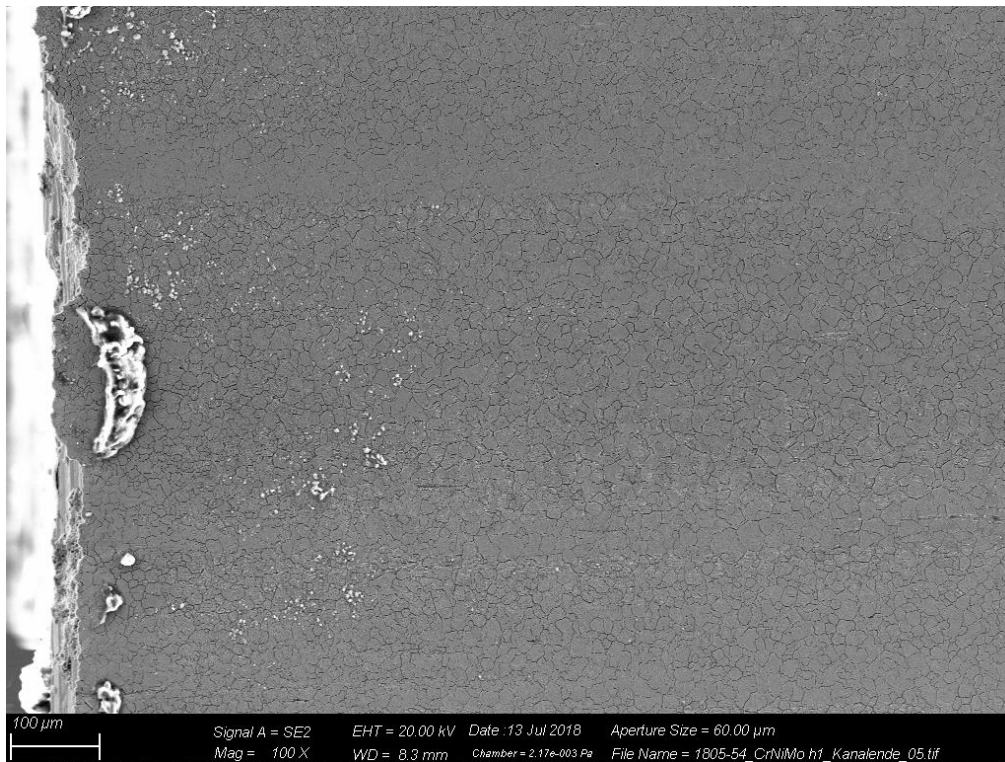


Figura 53: Zona de salida de gases (flujo de gases de derecha a izquierda).

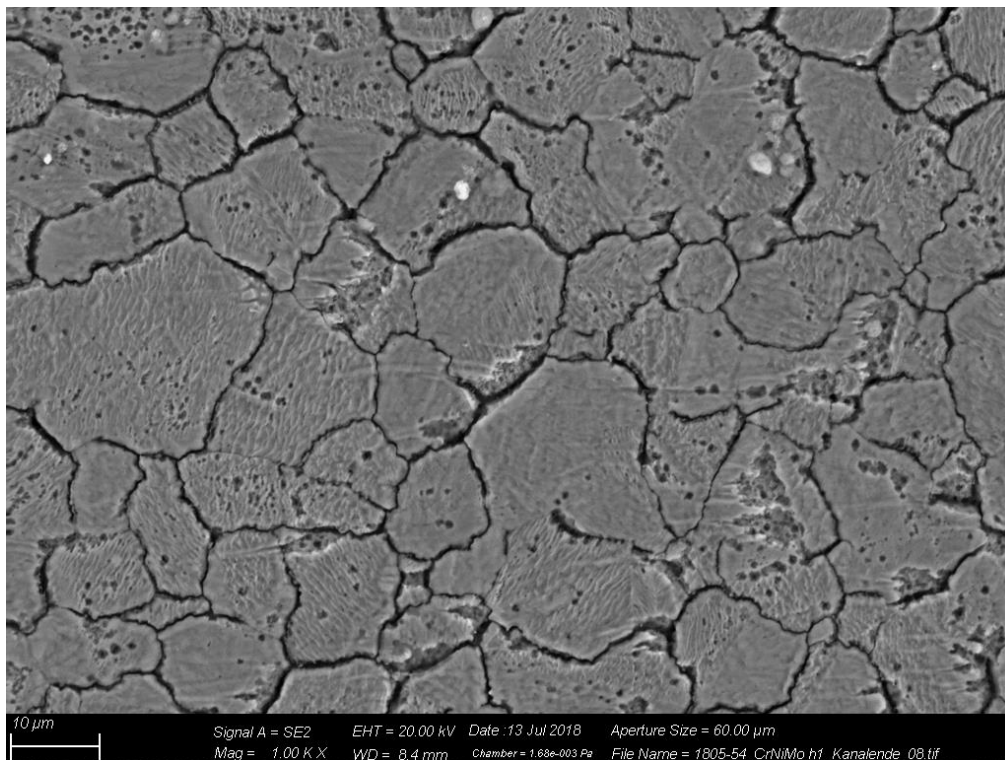


Figura 54: Detalle de zona de salida de gases con los límites de grano bien marcados, microfusiones y zonas donde el material ha sido arrancado.

4.3.3. **Análisis metalográfico: comparación con arma de fuego reglamentaria**

Se examinaron restos de un cañón de un arma reglamentaria de la OTAN (muestras en la Figura 55, Figura 56, Figura 57 y Figura 58) disparado con distintas municiones. No existe documentación referente al tipo de munición utilizada. Las muestras recibidas corresponden con tres regiones distintas del cañón: sección contigua a la recámara, sección media y boca del cañón. Las muestras ya estaban cortadas en el momento de ser recibidas y se limpiaron, desbastaron y pulieron en el Fraunhofer ICT.

El análisis a plena vista ya permite observar deformaciones y rugosidad en las muestras, sobre todo en los fondos del ánima rayada (Figura 56). En la muestra correspondiente a la sección media, se observan tanto restos de propelente quemados como restos de cobre depositado (Figura 57). En la sección de la boca del ánima se aprecian a simple vista los campos y fondos desgastados, surcos y marcas de rozamiento y de desprendimiento de material (Figura 58).

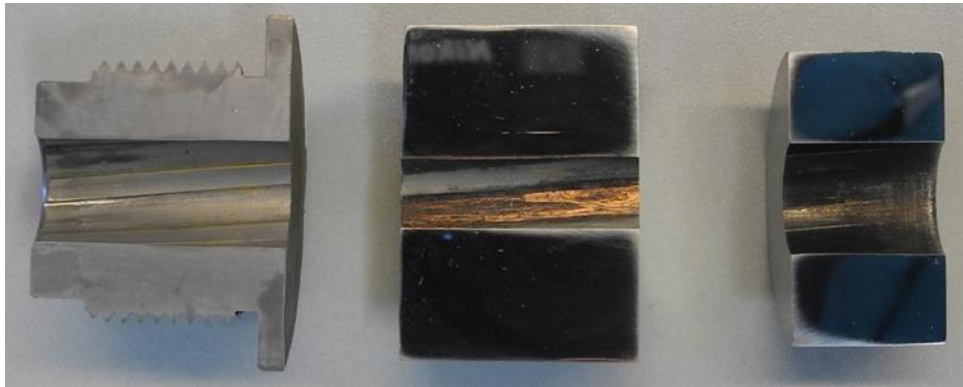


Figura 55: Muestras de un cañón recibidas.. De izquierda a derecha: zona contigua a la recámara, zona media y boca del cañón.

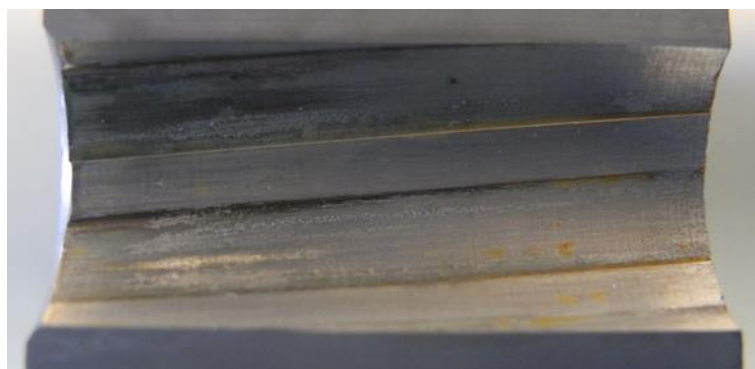


Figura 56: Detalle del ánima de la zona contigua a la recámara sin limpiar.



Figura 57: Detalle de la sección media del ánima sin limpiar.

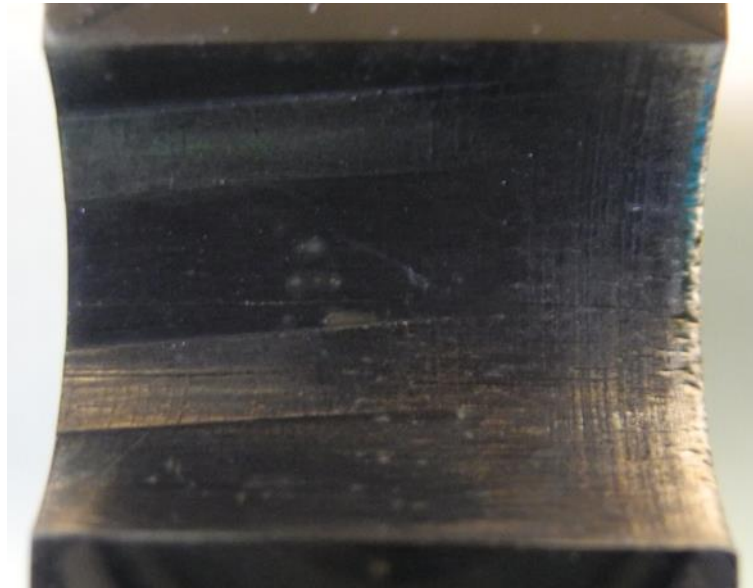


Figura 58: Detalle de la boca del ánima sin limpiar.

En la Figura 59 se aprecia el ánima rayada del cañón, la pared, el campo y el fondo. Los surcos causados por el paso del proyectil están presentes en toda la superficie. En el campo hay más partículas adheridas (Figura 59) y grietas perpendiculares a la dirección del proyectil (Figura 60, arriba). En el fondo se observa más claramente la fusión de material (Figura 59, Figura 60 abajo y Figura 61).

La Figura 62 muestra a la izquierda una vista de la sección del ánima en la parte media del cañón. La totalidad de esta sección del ánima está recubierta por una capa de cobre. El depósito cúprico sobre los campos está pulido, siendo más irregular el depositado en los fondos. A la derecha se muestra en más detalle las distintas secciones: arriba, la pared interior del ánima (línea ligeramente más oscura de la parte superior de la imagen) y el depósito de cobre sobre la misma; en el medio, campo con cobre depositado y pulido por el paso del proyectil; abajo, cobre depositado en un fondo, de morfología más irregular.

La región de la boca del ánima se encuentra completamente cuarteada, con grietas tanto perpendiculares como paralelas a la dirección del proyectil (Figura 63 y Figura 64). No se aprecian ni partículas depositadas, ni restos de cobre, ni rastro del choque térmico en forma de microfusiones.

En la Figura 65 se aprecia la microestructura original de la aleación. No se observa zona afectada por el calor, pese a corresponder la micrografía con la región cercana a la recámara.

Rifle reglamentario, región adyacente a la recámara

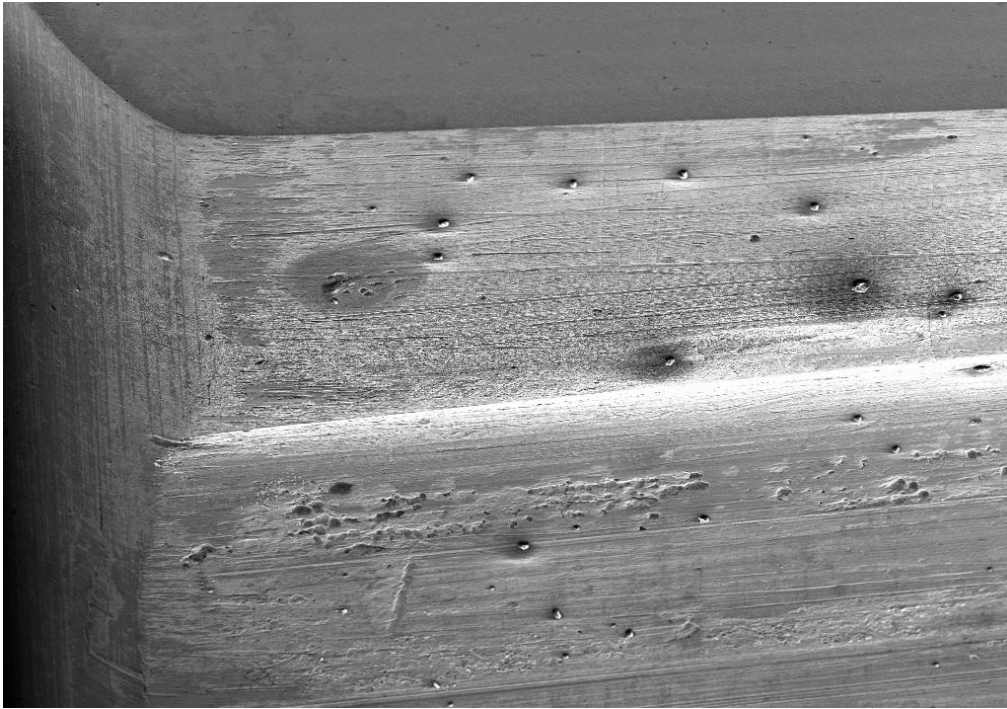


Figura 59: Ánima rayada del cañón en la zona más cercana a la recámara (a la izquierda)

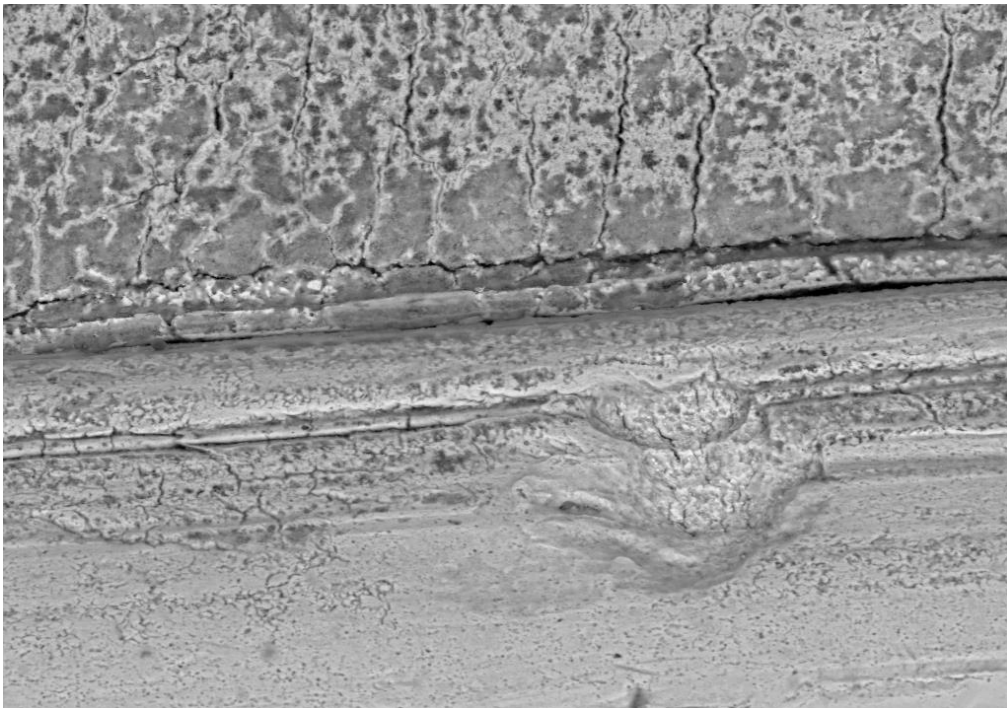


Figura 60: Detalle del campo (arriba) y del fondo del ánima (abajo).

Rifle reglamentario, región adyacente a la recámara

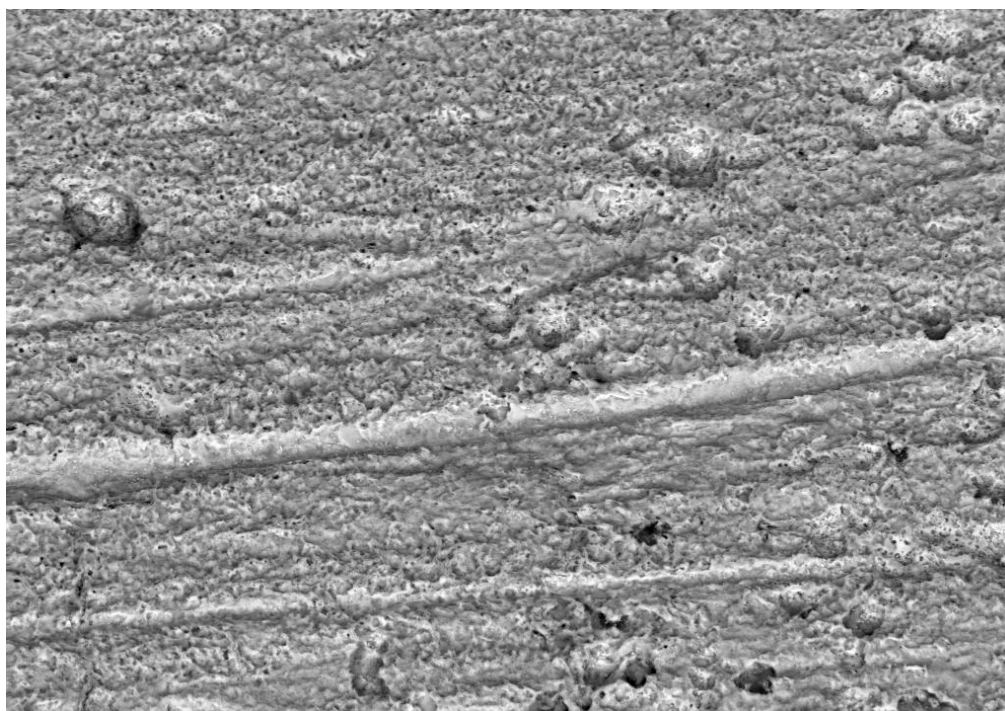


Figura 61: Detalle del fondo en el ánima donde se aprecian las consecuencias térmicas de la combustión del propelente sobre el material.

Rifle reglamentario, región media del cañón

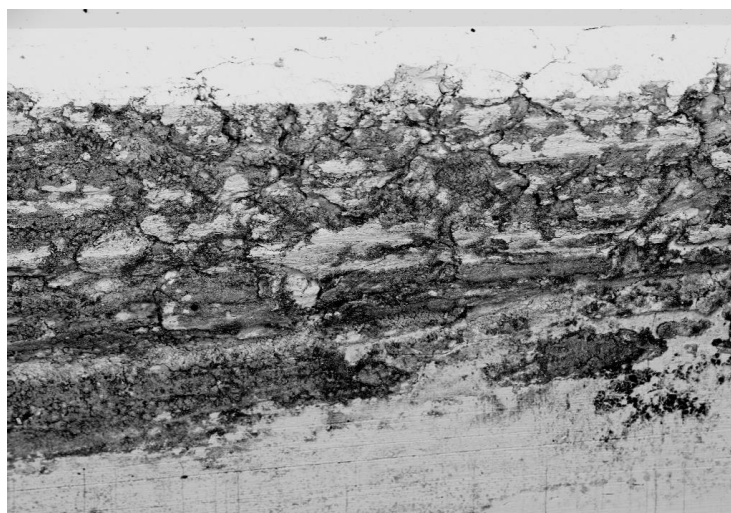


Figura 62: Corte transversal de la sección media de un cañón (izda.) y detalles (dcha.)

Rifle reglamentario, boca del cañón



Figura 63: Boca del cañón con la superficie del ánima cuarteada y surcos perpendiculares a la dirección del proyectil.

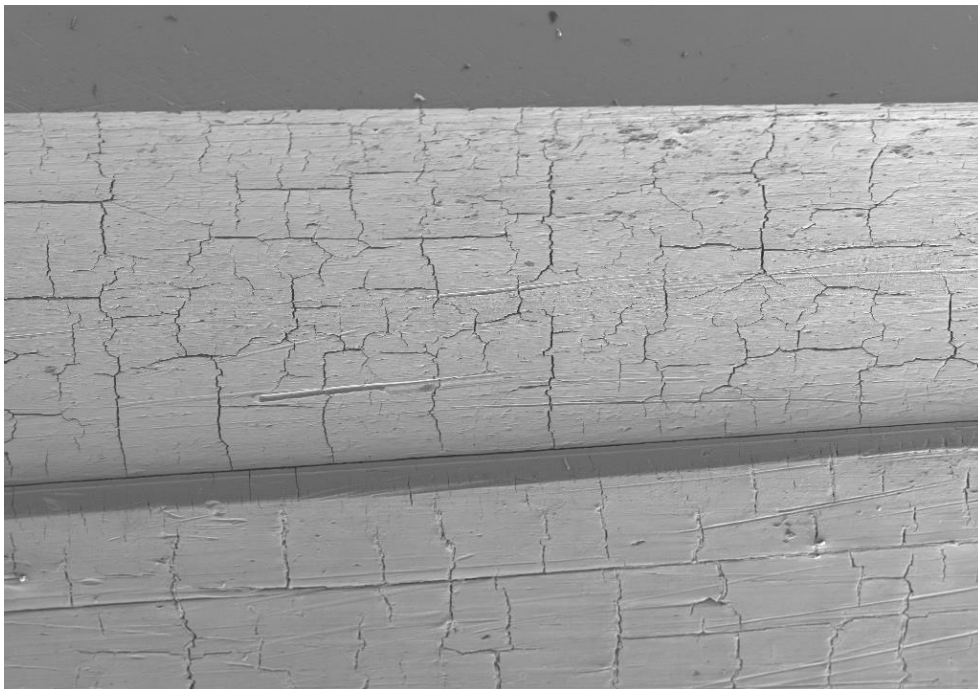


Figura 64: Detalle de las grietas en la región de la boca del ánima, donde se aprecian los surcos paralelos a la dirección de movimiento del proyectil.

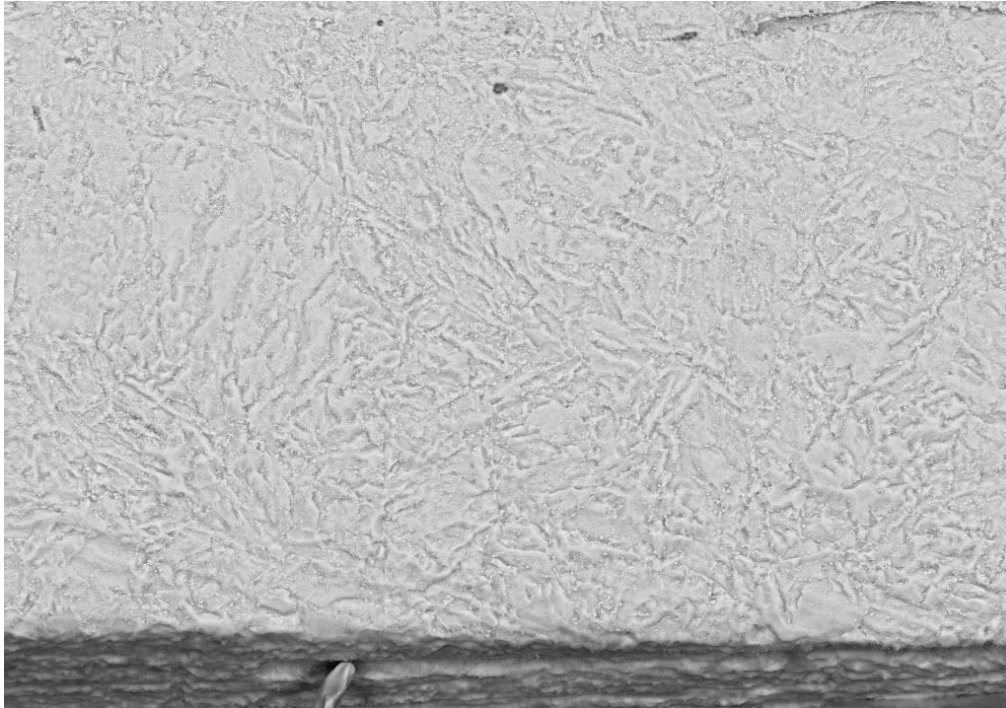


Figura 65: Detalle del borde de la pared del cañón reglamentario tras haber sido disparado. En la zona inferior de la micrografía se observa el canal del cañón.

4.3.4. **Análisis de partículas propelidas**

El material propelido a través de las boquillas durante los disparos consiste en una mezcla de gases de combustión, productos de reacción del propelente y/o del iniciador, restos de propelente sin reaccionar y material arrancado de la boquilla. Las partículas sólidas quedaron adheridas sobre las placas de aluminio. La distribución de las partículas en la placa de aluminio siguió dos patrones: uno para la pólvora negra y otro para los propelentes basados en nitrocelulosa.

Las placas correspondientes a los disparos con pólvora negra (Figura 66a) presentan una gran cantidad de residuos sólidos no férreos. Éstos provienen de la combustión de la pólvora. La densidad de partículas de hierro adheridas es baja, pudiéndose detectar en todos los casos la placa de aluminio.

Para los propelentes R902 y JA2, basados en nitrocelulosa, se observan resultados similares entre sí (Figura 66b). La densidad de partículas férreas adheridas es mucho mayor que la encontrada en las placas contra las que se disparó con pólvora negra, siendo la dispersión de las mismas también menor. En la zona directamente enfrentada al orificio de salida de la boquilla (zona C) se acumuló la mayor parte del material propelido. Alrededor de la zona A se observa un área con menor densidad de material propelido y la placa de aluminio es visible al microscopio (zona B). En la zona más exterior (A) se encuentran las partículas de mayor tamaño. La densidad de impactos en esta zona es claramente menor.

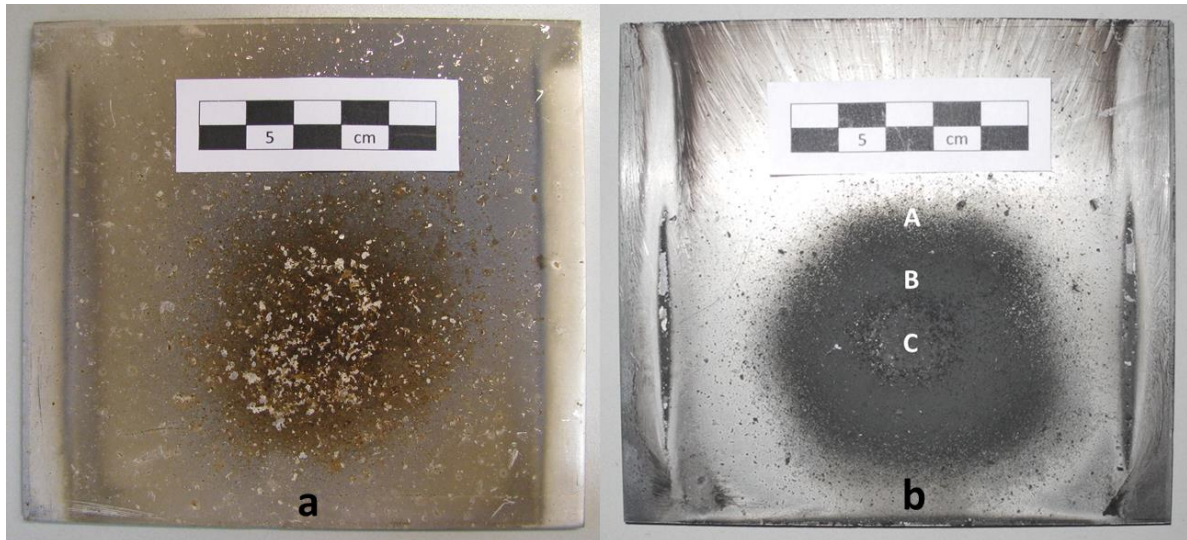


Figura 66: Placas de aluminio tras un disparo en la cámara de combustión. (a) Placa tras disparo con pólvora negra y (b) placa tras disparo de propelente basado en nitrocelulosa.

La cantidad de partículas sólidas propelidas desde la cámara de combustión al detonar pólvora negra es con diferencia la mayor de los tres propelentes (Figura 67). Estas partículas no son en su mayoría hierro, sino óxidos y sulfatos de potasio. Estos compuestos son los productos de reacción del propelente y no provienen de la boquilla en sí. No existen diferencias significativas entre las partículas que salen de las boquillas sin tratamiento y las tratadas térmicamente para los disparos efectuados con pólvora negra.

En la Figura 68 se muestran las partículas recogidas tras efectuar un disparo con R902 de base simple. Las partículas arrancadas de boquillas sin tratamiento térmico tienden a ser más grandes y penetran más en la placa de aluminio. El hierro de las boquillas con tratamiento térmico tiende a ser más fino, especialmente en la zona C y estar oxidado, especialmente en la zona A, con algún bloque de óxido de hierro en la zona C. El hierro alcanza la placa en estado total o parcialmente líquido en ambos casos. La Figura 69 muestra las partículas incrustadas en la placa de aluminio tras un disparo con R902 y la Figura 70 muestra en detalle una de las partículas de hierro. Este tipo de partículas de morfología plana se encuentran tras los disparos con boquillas sin tratamiento térmico. Las pequeñas esferas de contraste más claro son partículas de bismuto.

En la Figura 71 se muestra una partícula arrancada tras un disparo con R902 de una boquilla tratada térmicamente. Se aprecian los restos de óxido de hierro agrietado durante el enfriamiento por diferencias en el coeficiente de expansión térmica. La partícula de contraste más claro y en forma de espiga es hierro que ha solidificado tras el impacto y que está parcialmente oxidado, lo que sugiere que la oxidación se produjo una vez la partícula ha impactado la placa de aluminio.

La Figura 72 muestra los resultados tras un disparo con JA2 para una boquilla sin tratamiento térmico y otra tratada térmicamente. No se observan diferencias significativas entre las boquillas sin tratar y las templadas. Para ambos tipos de boquilla,

las partículas en la zona C son más finas y hay mayor concentración de hierro; en la zona B, las partículas son más grandes, entre unos pocos y unos 200 μm ; en la zona A, las partículas están más aisladas entre sí.

La partícula mostrada en la Figura 73 proviene de un disparo con JA2. Se trata de una gota de hierro que solidifica al impactar en la placa de aluminio. Se aprecian pequeñas espigas de solidificación.

Partículas recogidas tras disparo con pólvora negra (SP2)

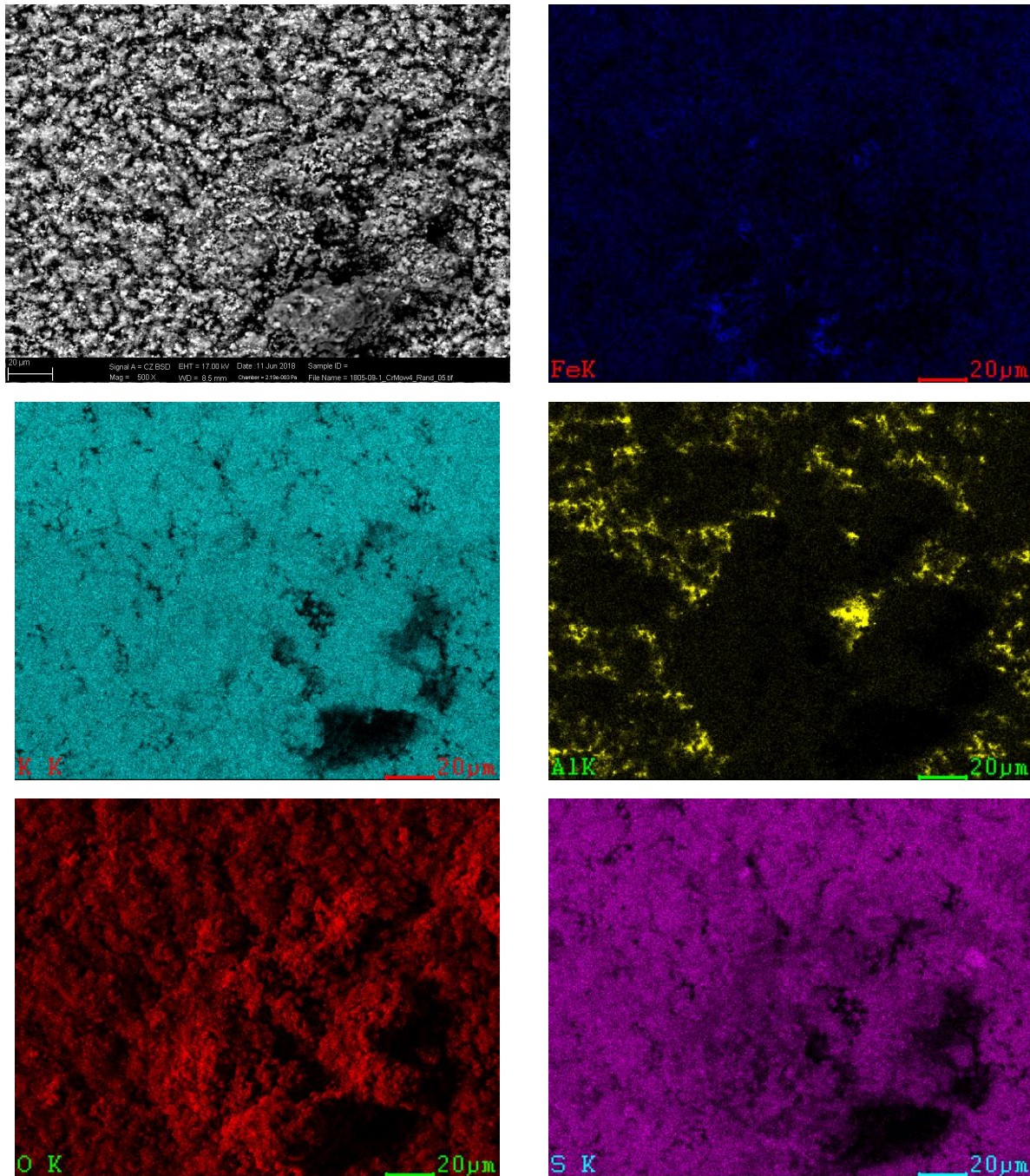


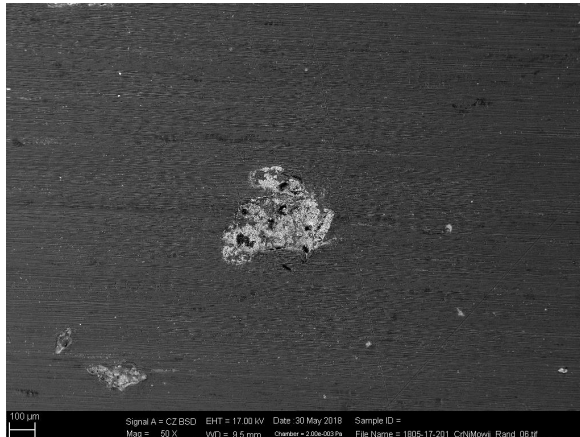
Figura 67: Partículas procedentes de un disparo con pólvora negra recogidas sobre una placa de aluminio (arriba a la izquierda) y análisis por EDS (a color). Se aprecia algo de hierro de la boquilla (azul) y aluminio de la placa (amarillo), pero los elementos principales son potasio (aguamarina) y azufre (magenta) del propelente y oxígeno (rojo). No existen diferencias significativas entre las boquillas sin templar y las templadas.

Partículas recogidas tras disparo con R902 (nitrocelulosa)

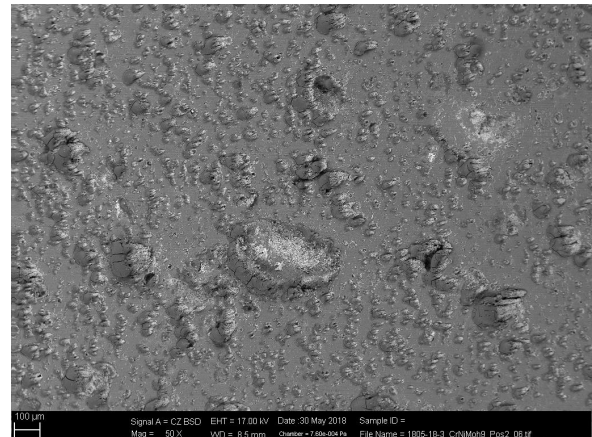
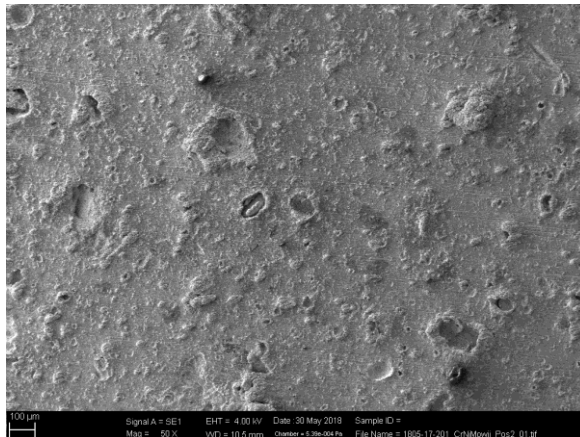
Boquilla sin tratamiento

Boquilla con tratamiento

A



B



C

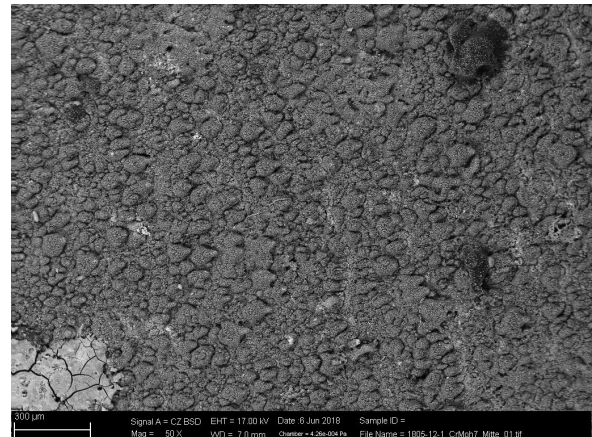
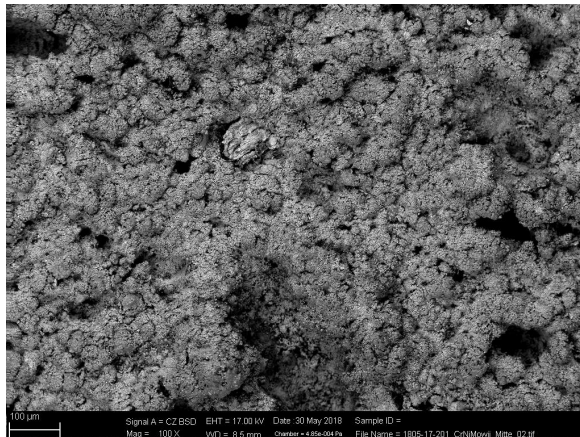


Figura 68: Imágenes de restos de hierro a 50 aumentos recogidos tras disparo con R902.

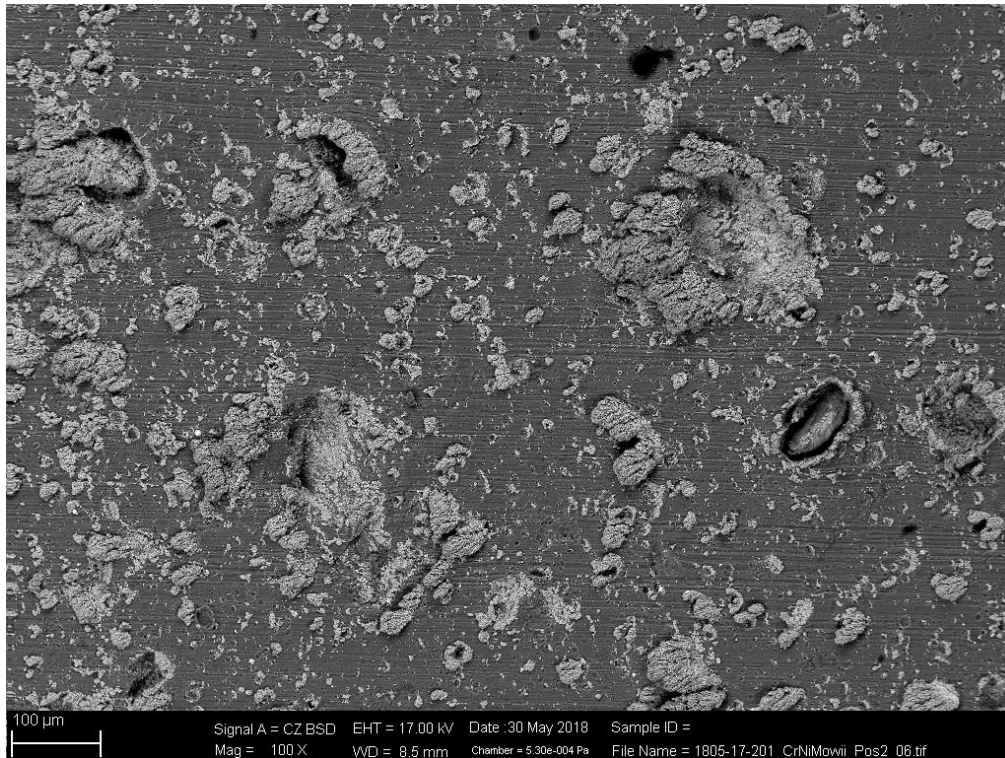


Figura 69: Detalle de la zona B de una placa de aluminio (contraste más oscuro) con restos de hierro (contraste más claro) arrancados de una boquilla sin tratar por el propelente R902. Las partículas son desde unos pocos μm hasta unos 200 μm .

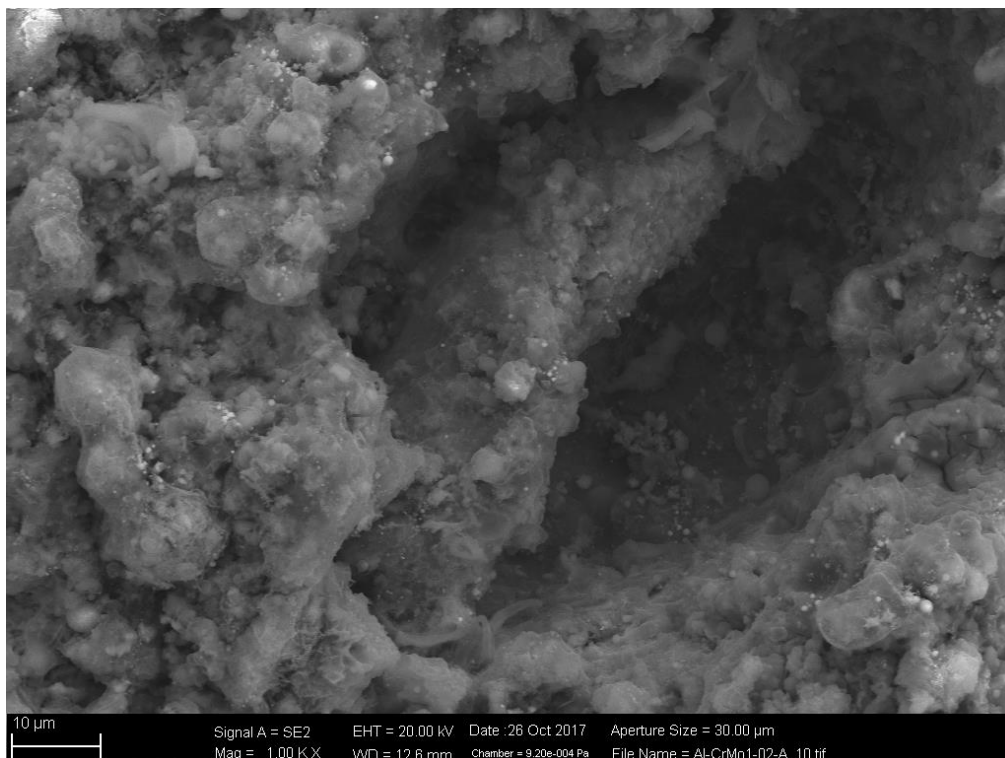


Figura 70: Detalle de partícula de hierro incrustada en la placa.

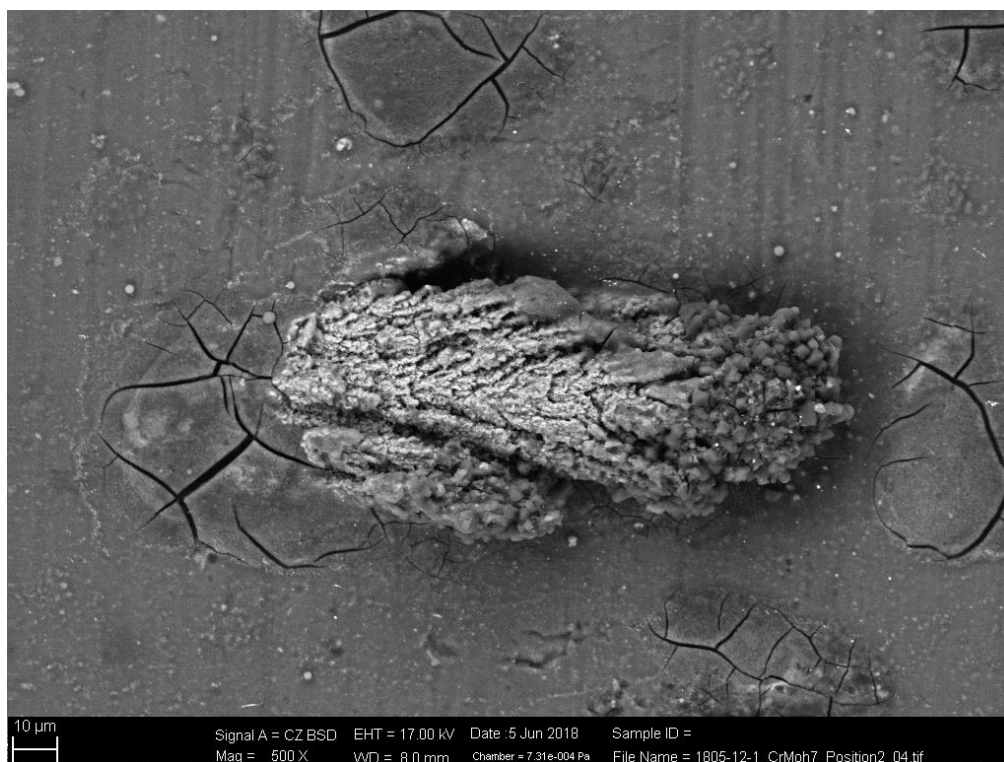


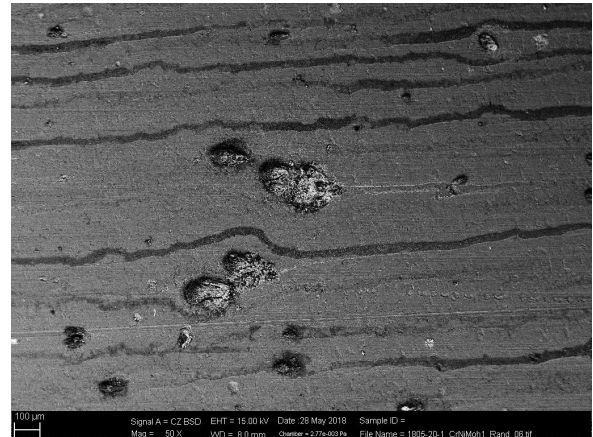
Figura 71: Detalle de partícula en la zona B proveniente de una boquilla tratada térmicamente.

Partículas recogidas tras disparo con JA2 (nitrocelulosa y nitroglicerina)

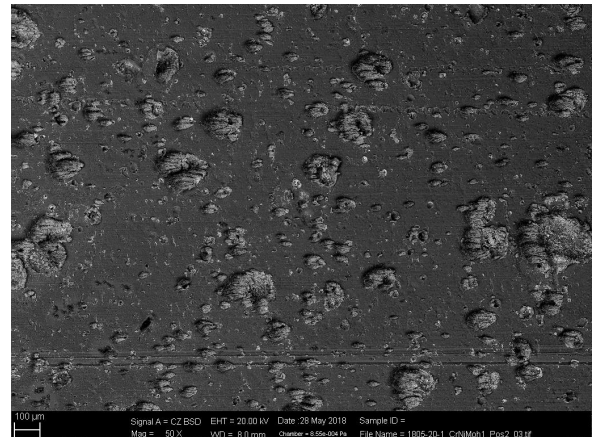
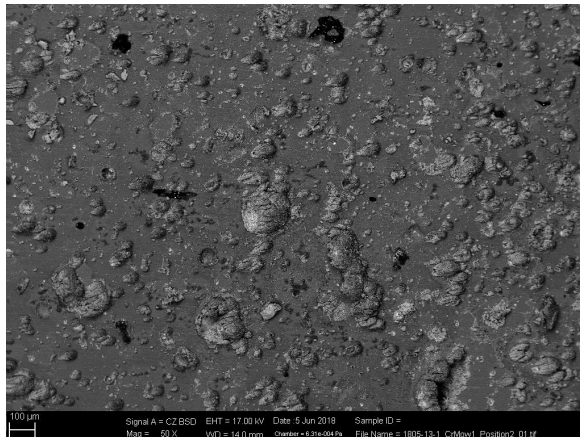
Boquilla sin tratamiento

Boquilla con tratamiento

A



B



C

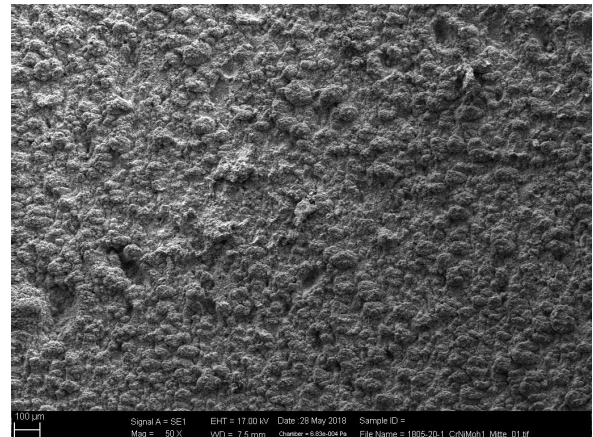
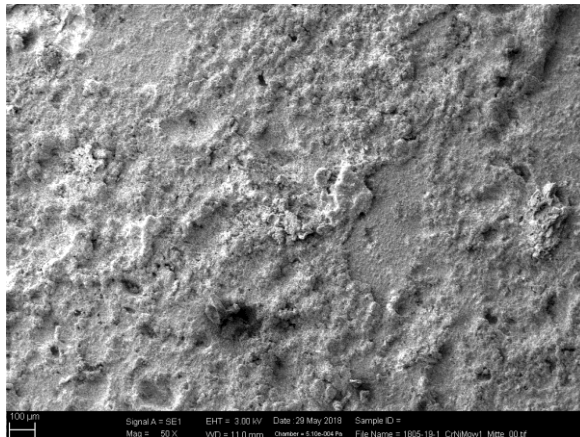


Figura 72: Imágenes de restos de hierro a 50 aumentos recogidos tras un disparo con JA2.

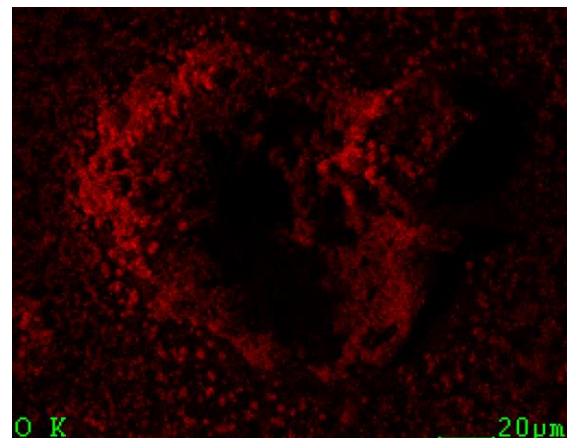
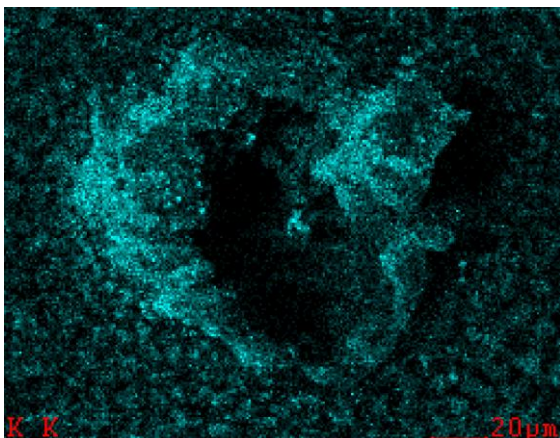
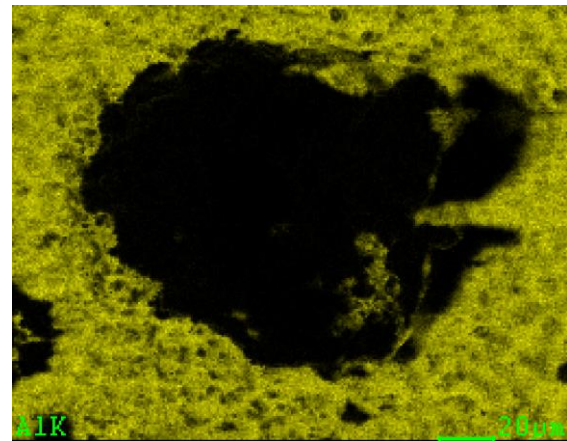
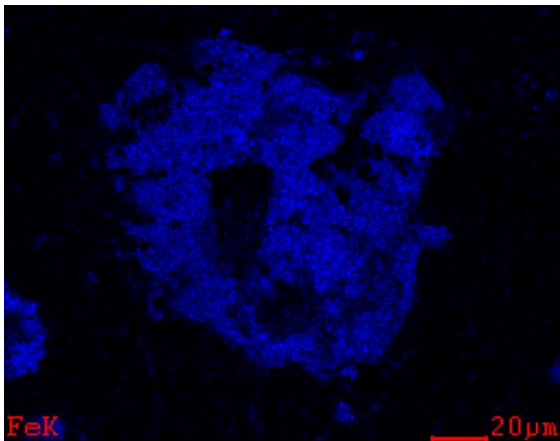
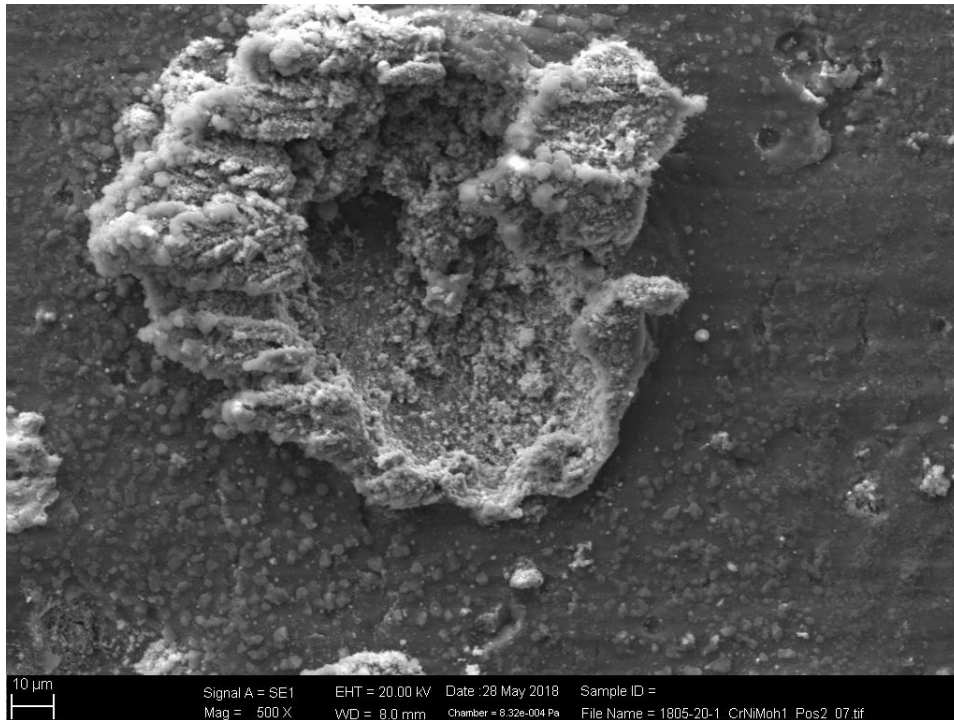


Figura 73: Arriba, detalle de una partícula de hierro que ha impactado la placa de aluminio (zona B de la placa) tras un disparo con JA2. Se trata de una gota solidificada tras el impacto. Abajo, análisis elemental (mismo patrón de color que la Figura 67)

4.4. Discusión

Las curvas típicas de presión (Figura 32, Figura 33 y Figura 34) son muy reproducibles y se pueden clasificar en dos grupos: bajas presiones máximas como en el caso de la pólvora negra y altas presiones máximas como en los propelentes basados en nitrocelulosa. La caída de presión observada al realizar disparos consecutivos se explica por el aumento de diámetro del canal de la boquilla. Cuanto mayor sea la pérdida de masa en la boquilla y, por tanto, más aumente el diámetro, mayor será la caída de presión.

El aumento de diámetro en función del número de disparos medido por el método Thin-Layer Activation es lineal [21]. En las boquillas sin embargo el diámetro aumenta mucho más tras el primer disparo y no tanto con los disparos posteriores (Tabla 9). La razón es que el diámetro interno del cañón es mucho más grande que el de las boquillas (calibre mínimo de 5,56 mm frente a boquillas de 1,5 mm de diámetro) y la cantidad de propelente detonado en la cámara es mucho mayor (20,4 g frente a 1 g, aproximadamente). Esto potencia el efecto térmico en la cámara y provoca un mayor desgaste al observado en condiciones reales.

La cuestión de la idoneidad del método de la cámara de combustión con boquillas utilizado actualmente como estándar en la industria [24] no es un tema ignorado. Según Sopok [82], si la cámara de combustión ofrece resultados relativos y no comparables es porque variando las densidades de carga de la cámara se consiguen cambios en la presión máxima alcanzada y en la velocidad de los gases, pero la temperatura adiabática de llama, variable termodinámica, es la misma. De hecho, se utiliza la temperatura adiabática de llama para formular ecuaciones de erosividad partiendo de resultados obtenidos a distintas densidades de carga de la cámara [24], aún cuando el flujo de gases tiene distintas propiedades precisamente en función de la densidad de carga. La importancia de la mecánica de fluidos en este problema es para autores como Mukunda y Paul la variable más importante [51].

Si se analiza la pérdida de masa en función de la presión máxima (Figura 35), se observan dos agrupaciones de resultados a unos 2250 bar: la pérdida de masa provocada por el propelente R902 y la provocada por el JA2. La influencia de la presión por sí sola no explica la diferencia entre estos resultados por lo que tiene que haber otra variable que lo explique. Pese a ser de combustión ligeramente más rápida, lo que provocaría una mayor turbulencia más rápidamente, el R902 es menos erosivo que el JA2, por lo que la velocidad de combustión tampoco explica este comportamiento.

La Figura 36 muestra que no existen diferencias significativas en la pérdida de masa de las boquillas al utilizar los distintos aceros 42CrMo4 y 30CrNiMo8, tanto si se han tratado térmicamente como si se trata del material sin endurecer. Las propiedades mecánicas parecen por tanto no ser de importancia en la medición del desgaste utilizando este método. La presencia de carburos dispersos por la matriz en las boquillas sin tratamiento térmico no parece tampoco afectar al comportamiento de las muestras.

Que la dureza de las boquillas no afecte al desgaste indica que el desgaste no es abrasivo ya que, en general, cuanto más duro sea el material, menos desgaste abrasivo sufrirá [44].

El corte transversal de las boquillas disparadas muestra los efectos tanto de un disparo con distintos propelentes (Figura 37) como disparos consecutivos con el propelente R902 (Figura 38). La mayor pérdida de masa provocada por el JA2 se traduce en un mayor aumento de diámetro. También se produce una mayor deformación del canal. Este cambio de geometría se aprecia también tras efectuar varios disparos con R902 (Figura 38). Se observa también tras un disparo con JA2 una deformación más drástica con cambio de concavidad en la región que originalmente era el cono de entrada de gases. Además, justo a la salida de la boquilla, el canal se expande en forma de abanico (Figura 39c). Esto se puede explicar desde la mecánica de fluidos. En la interfase entre el cono de unión de la boquilla y el canal, se produce un aumento de la velocidad al disminuir la sección de paso del fluido, lo que provoca un ligero aumento de presión y un mayor desgaste. Al final del canal de la boquilla, pero todavía dentro del canal, la velocidad del flujo es la del sonido. En el plano de salida, el flujo se obtura. A partir del plano de salida, debido a la expansión de los gases, el flujo pasa a velocidad subsónica. Esta expansión súbita con disminución de velocidad provoca un aumento de la temperatura y de la presión local, lo que inflige un mayor desgaste térmico al material.

A la pérdida de masa y el cambio de geometría se une la aparición de una zona afectada por el calor (Figura 40 y Figura 41). Esta zona muestra una mayor dureza que la estructura original, identificada como martensita con medidas de microdureza Vickers. La zona afectada por el calor, común en todas las boquillas disparadas independientemente del propelente utilizado y de unos 300 μm de profundidad en todos los casos, se asemeja a las estructuras obtenidas al calentar piezas de acero con un laser [116]. Solamente la parte más superficial de las muestras se ve afectada por la transferencia de calor y el resto del material se comporta como un sumidero de calor. Este calentamiento y las correspondientes transformaciones de fase vienen acompañadas de deformación plástica [57], lo que en el caso que nos ocupa puede influir en el cambio de geometría de las boquillas. En la Figura 38c se observa un cambio de concavidad en la zona originalmente cónica del canal, que bien puede ser causado por el flujo de gases, bien por la deformación plástica intrínseca a las transformaciones de fase y al calentamiento, o bien por una mezcla de ambos factores.

La microestructura final de la zona afectada por el calor de todas las boquillas es martensita. Esto implica transformación de la fase o fases originales a austenita, seguido de enfriamiento, al aire en este caso. El calentamiento es ultrarrápido (muy superior a 100 $^{\circ}\text{C}$ / minuto). A estas velocidades de calentamiento, la transformación a austenita, gobernada en primera instancia por la difusión de carbono [101], puede continuar durante el enfriamiento si la temperatura es lo suficientemente alta [117]. Velocidades de calentamiento y enfriamiento altas implican obtención de martensita más fina [118] y que alcanza menos profundidad de temple [119]. En las boquillas, el material que

templa es aquel que no ha alcanzado la temperatura de fusión y que está muy próximo a la superficie debido a la corta duración del proceso.

En principio, calentamientos más lentos permiten la disolución de los carburos de la matriz, mientras que calentamientos más rápidos limitan la difusión de carbono y requieren de más ciclos de calentamiento para la disolución de los carburos [118] [119]. Si el calentamiento es muy rápido y los carburos no tienen tiempo de disolverse, éstos quedarían junto con austenita con menor concentración de carbono, con lo que la temperatura de transformación martensítica aumentaría [117]. En el caso de las boquillas de 42CrMo4 sin tratamiento, los carburos son totalmente disueltos pese a tratarse de calentamiento ultrarrápido. No se observa tampoco austenita retenida. El que los carburos de la estructura inicial sean muy finos puede facilitar su disolución. En cuanto a la transformación de la ferrita inicial a austenita, ésta es más rápida cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento y la temperatura de inicio de esta transformación es más alta cuanto mayor sea la velocidad de calentamiento [120].

En las boquillas de 42CrMo4 y 30CrNiMo8 templadas se parte de una estructura multifásica con perlita irregular presente. Durante el calentamiento convencional, el sitio preferente de nucleación de la austenita es en la interfase de la perlita. Sin embargo, si el calentamiento es ultrarrápido aumentan las posibilidades de que esta nucleación se produzca en interfases menos favorecidas [101]. En todas las boquillas la microestructura final de la superficie es homogénea y no se observan lugares preferentes de nucleación de austenita.

En general, las estructuras multifásicas muestran mayor variabilidad en sus propiedades que las monofásicas, especialmente si hay austenita retenida [121]. Por ello no estaría fuera de lo común observar zonas de desgaste más irregular. Por otro lado, el desgaste a alta temperatura no depende únicamente de la dureza del material, sino también de su microestructura y de la carga mecánica aplicada [122]. Por un lado, cuanto mayor es la temperatura, menor es la dureza del material y mayor es el desgaste abrasivo [122]. Por otro lado, las estructuras multifásicas se comportan peor cuanto mayor es la temperatura debido al ablandamiento de la matriz y al consecuente desplazamiento de los bloques más duros, los carburos, por ejemplo [123]. Otra variable que puede influir en el desgaste es la cantidad de martensita de la muestra. A menores cantidades de martensita predominan el desgaste adhesivo y la formación de surcos. Si la cantidad de martensita es mayor predominan los cortes. El porcentaje de martensita no ejerce sin embargo ninguna influencia si la carga, aplicada perpendicularmente a la superficie, es alta [42]. Sin embargo, el desgaste observado en todas las boquillas es homogéneo, no abrasivo y no depende ni de la dureza de las boquillas ni de la cantidad de martensita presente.

Otra posibilidad que explica la formación de martensita alrededor del canal de la boquilla es que el proceso se produzca debido a los esfuerzos mecánicos de compresión ejercidos por la corriente de gases. El temple no se produciría en este caso por efecto de la temperatura, sino por efecto de la presión. A favor de esta hipótesis está el hecho de

que el proceso es extremadamente fugaz. Un temple por calentamiento requiere que el material alcance la temperatura apropiada, mientras que la presión actuaría de forma casi instantánea. Sin embargo, la fusión de material observada apoya la hipótesis de temple a velocidades de calentamiento ultrarrápidas. Sería necesario continuar con esta línea de investigación para descartar completamente el mecanismo de temple por compresión.

La superficie del canal muestra en todos los casos los efectos de la temperatura y la expansión térmica, así como de la fusión de material (Figura 42 a Figura 54). El principal mecanismo de desgaste observado con la cámara de combustión es por tanto térmico, con abundante fusión de material. Además ni la microestructura ni las propiedades mecánicas del material ejercen ninguna influencia. Esto supone otro paralelismo con los estudios de desgaste que utilizan láser como fuente de calor [57].

Otros estudios confirman también que el mecanismo principal de desgaste estudiado en una cámara de combustión ventilada es el de fusión de material de la boquilla [67], es decir, que el desgaste está controlado por la transferencia de calor [124].

Las diferencias observadas en la pérdida de masa, no explicadas ni con la presión máxima ni por la velocidad de combustión, se tienen que explicar por tanto por la diferencia entre la transferencia de calor entre los distintos gases de combustión y el acero. El cálculo del coeficiente de transferencia de calor se expone y discute en la sección 5.

Los resultados obtenidos al analizar el cañón de un rifle reglamentario muestran diferencias significativas con las boquillas de la cámara de combustión. La zona cercana a la recámara (Figura 59, Figura 60 y Figura 61) muestra los efectos térmicos como mecanismo principal de desgaste, pero las zonas media (Figura 62) y final (Figura 63 y Figura 64) del cañón no muestran signos de desgaste térmico. La zona media está recubierta de cobre procedente del proyectil, mientras que la boca no presenta ni microfusiones, ni precipitados, sino multitud de grietas formando una cuadrícula o rejilla, además de surcos perpendiculares y casi paralelos a la trayectoria del proyectil.

En el cañón reglamentario analizado se observan ciertos paralelismos con los mecanismos de desgaste por rozamiento y su relación con el coeficiente de rozamiento y la velocidad de desplazamiento relativa explicados en el apartado 1.4.1.1. Recordando brevemente, a velocidades relativas bajas, el coeficiente de rozamiento es alto y el metal blando (el proyectil) se deforma plásticamente y pierde masa en forma de partículas arrancadas; a velocidades intermedias, el metal blando se funde; si se supera una velocidad crítica, la deformación plástica no tiene lugar y el metal pierde masa en forma de polvo muy fino. Las formas de desgaste en el cañón corresponden precisamente con este patrón: al comienzo del cañón, donde la velocidad del proyectil es menor, el desgaste es principalmente térmico, con algunas grietas por rozamiento en cañones con ánima rayada; en la parte media no es extraño encontrar depósitos de cobre, que provienen precisamente de la fusión parcial del proyectil; en la boca del cañón, donde la

velocidad del proyectil es máxima, los materiales se comportan como sólidos frágiles y se observan los surcos. La falta de plasticidad unida a que el proyectil viaja perfectamente encajado en el ánima provocaría la deformación de la superficie del material y la aparición de la cuadrícula de grietas, tal y como se representa en la Figura 74.

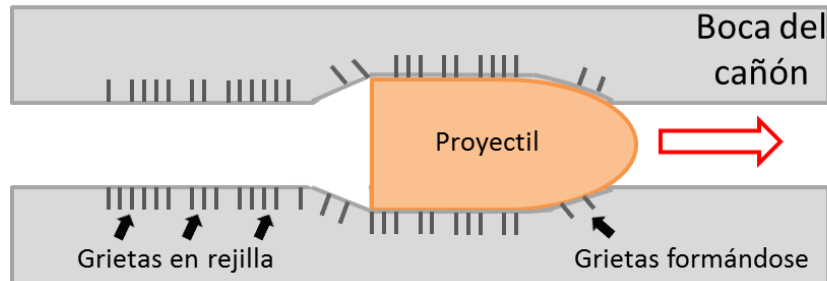


Figura 74: Esquema de la formación de grietas en la boca del cañón debido al comportamiento frágil de ambos sólidos en contacto causado por las altas velocidades de desplazamiento relativas. La flecha perfilada marca la dirección del proyectil.

La cámara de combustión, tal y como está diseñada, no permite el estudio del desgaste por rozamiento, dado que no hay ningún proyectil que sea disparado, por lo que el efecto observado no puede ser otro que el efecto térmico y no hay modo de comparar con los resultados de muestras reales.

Las partículas recogidas en las placas de aluminio evidencian que el hierro es fundido en el interior de la boquilla y arrastrado por la corriente de gases. La morfología de las partículas de hierro se asemeja mayoritariamente a gotas líquidas que solidifican durante el vuelo o al impactar con la placa de aluminio (Figura 73 arriba). Las placas donde se recogieron las partículas recuerdan a un paisaje lunar tras el impacto de meteoritos.

Las placas de aluminio tras disparar con pólvora negra son las más sucias, con residuos que no están completamente adheridos, y las que menos hierro presentan. Esto se debe a que la pólvora no es especialmente erosiva (bajas presiones máximas y baja temperatura de llama) y su combustión produce cerca de un 60% en peso de residuos sólidos [17].

En el caso de los disparos con R902 (nitrocelulosa) destaca la presencia de partículas de entre 100 y 200 μm de tamaño de morfología plana (Figura 70). Esto indica que, además de por fusión de material, el desgaste es adhesivo. Esto es, partículas de metal blando se adhieren a la superficie para posteriormente ser arrancados junto con material sobre el que se han adherido. Al ser la temperatura tan alta, comienza la fusión de material, que deja pozos micrométricos. Parte del material fundido puede precipitar todavía en el interior del canal de la boquilla. Estas irregularidades favorecen el arrancamiento de material en forma de placas planas de gran tamaño. Estas placas podrían provocar también desgaste abrasivo a alta temperatura, bien arando la matriz [122] [123] o bien produciendo microcortes [122] aunque no se observa este efecto en los canales de las boquillas.

De los propelentes utilizados, el R902 es el único que presenta otros metales en su composición (bismuto y zinc) y se encontraron restos de ambos, especialmente de bismuto, en el canal de las boquillas (Figura 47). El desgaste adhesivo también podría estar en este caso favorecido por adhesión de bismuto y su posterior arrancamiento. La cantidad de bismuto encontrada en las grandes partículas es sin embargo mínima (ver las pequeñísimas esferas de la Figura 70), por lo que no se deben descartar otras posibilidades. Las partículas de boquillas sin tratar tienden a ser más grandes que las de las boquillas endurecidas en los disparos con R902. La interpretación es que la mayor dureza de las boquillas tratadas minimiza el desgaste adhesivo. La presencia de óxidos de hierro es la mayor de todos los propelentes probados. La Figura 71 muestra una partícula de hierro parcialmente oxidada, lo que sugiere que la reacción se produjo durante el vuelo de la partícula o gota líquida o semisólida, que al impactar contra la placa se deshace parcialmente y deja a la vista restos de hierro no oxidado. En esa misma figura se observan también restos agrietados de óxido de hierro. Estos depósitos son más pequeños y no presentan restos de hierro sin oxidar. El menor tamaño de partícula podría implicar bien la total oxidación de la misma durante el vuelo, o bien la oxidación en el interior de la boquilla seguido de un rápido arrancamiento por la corriente de gases. Al no haberse encontrado restos oxidados en la boquilla, la hipótesis de oxidación en vuelo parece la más probable.

La combustión de JA2 provoca la mayor pérdida de hierro registrada y las partículas despedidas que se encuentran en la zona de impacto directo (zona C) son las más finas y parecen resultado de un proceso de nebulización. No se encontraron partículas oxidadas ni sobre las placas de aluminio ni en las boquillas. Los resultados sugieren por tanto un mayor efecto térmico. La Figura 73 muestra claramente los restos de una gota congelada durante el proceso de solidificación.

Todos los resultados apuntan a la fusión de material causada por la transferencia de calor de los gases de combustión al mismo como mecanismo principal de desgaste en las boquillas. La presión máxima y la velocidad de combustión no explican completamente la pérdida de masa provocada por los propelentes R902 y JA2.

Otros estudios de desgaste [48] [49] [50] destacan que las reacciones químicas gas - metal se imponen al mecanismo de fusión y arrastre. Alkidas et al. [48] argumentan que al no ser la temperatura de los gases excesivamente alta y al no poderse realizar los disparos de forma consecutiva en su aparato experimental, el precalentamiento de acero está impedido y el efecto térmico minimizado. Utilizando un propelente de base simple (nitrocelulosa), observaron un aumento de concentración de carbono en la superficie de las probetas y grietas bajo la superficie del metal (producidas por el estrés térmico) pero no observaron formación de óxidos. En un estudio posterior, Alkidas et al. explican que la diferencia entre que se dé el mecanismo de reacción química o el de fusión de material y arrastre radica en que la presión supere un valor crítico [49]. Bracuti y Field [50] también observan que a presiones superiores a 3790 bar predomina el mecanismo

de fusión y arrastre sobre las reacciones químicas debido a una mayor velocidad de calentamiento.

Otros autores, por ejemplo Arisawa y Kimura, [58], sostienen por el contrario que el efecto químico puede explicarse como efecto térmico.

Los ensayos en la cámara de combustión requieren esperar entre disparo y disparo por motivos de seguridad, principalmente la liberación de gases tóxicos, con lo que el sistema tiene tiempo de enfriarse. A pesar de esto, la fusión de material destaca por encima de las reacciones químicas en todo el rango de presiones y con todos los propelentes. Además de la evidencia experimental encontrada, cabe destacar que el tiempo de exposición del metal frente a la atmósfera de gases es de apenas unos milisegundos por disparo, posiblemente demasiado poco para que las especies moleculares tengan tiempo de reaccionar. Al contrario que en otros estudios, no se encuentran evidencias de que se produzcan reacciones químicas gas – metal como carburación [41].

Al comparar las composiciones químicas de las mezclas de gases de combustión (Tabla 11 en el Apéndice: Propelentes) se observan pocas diferencias (vid Apéndice: Propelentes). El cálculo de los coeficientes de transferencia de calor para ambas atmósferas se presenta en el capítulo 5.

4.5. Conclusiones

La cámara de combustión ventilada es un método de medición de la erosividad de distintos propelentes que produce resultados reproducibles. El análisis de las partículas propelidas desde la cámara de combustión hacia el exterior procedentes de la boquilla es un complemento que permite distinguir las particularidades de los mecanismos de desgaste en función del material de boquilla y del propelente utilizado, a saber:

- Desgaste por fusión de material para todos los materiales y propelentes
- Desgaste adhesivo para propelentes basados en nitrocelulosa, especialmente para las boquillas sin tratamiento térmico en los disparos efectuados con un propelente de base simple con bismuto y zinc como aditivos.

Los resultados de análisis de muestras obtenidas de un cañón reglamentario desvelan que el desgaste sigue los siguientes mecanismos en función de la posición relativa del cañón:

- Zona cercana a la recámara: desgaste por fatiga térmica.
- Sección media del cañón: desgaste por rozamiento entre dos sólidos que se desplazan con velocidades relativas no críticas y que suponen la fusión del metal blando y su precipitación sobre el metal duro.
- Boca del cañón: desgaste por rozamiento entre dos sólidos que se desplazan con velocidades relativas superiores al valor crítico, lo que supone que ambos sólidos se comporten como sólidos frágiles, que se desintegran en un polvo muy fino y a su vez no toleran la deformación plástica necesaria, agrietándose en un patrón de rejilla.

La cámara de combustión ventilada no reproduce las condiciones reales de la totalidad de un cañón, sino solamente las de la región cercana a la recámara o la recámara misma, siempre que la munición empleada no esté incluida en un casquillo y el acero esté directamente expuesto a la combustión del explosivo.

5. Modelo de transferencia de calor

5.1. Introducción

Este capítulo cubre el desarrollo de un modelo de transferencia de calor desde los gases de combustión producidos durante el disparo a la pared interior de la boquilla de acero acoplada a la cámara de combustión.

La importancia del efecto térmico en el desgaste de los cañones queda fuera de toda duda en la bibliografía estudiada [55] [58] [59] y queda confirmada por los resultados observados en la cámara de combustión ventilada. Es por ello que la estimación de la transferencia de calor es una variable importante a tener en cuenta.

Los explosivos al reaccionar se descomponen en una mezcla de gases que contienen monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrógeno, agua y nitrógeno en distintas proporciones, además de distintas especies radicalarias en cantidades muy pequeñas. Esta proporción relativa de gases y radicales libres depende de la fórmula química del propelente en sí.

Una de las mayores dificultades para intentar predecir la erosividad de un propelente es que aquellos que generan una mayor temperatura adiabática de llama durante su combustión, producen una mayor proporción de moléculas de los gases considerados menos erosivos [21]. Otros modelos [125] se centran en el cálculo total de la temperatura en el interior del cañón o en el cálculo de un coeficiente de erosividad para predecir la pérdida de masa de una boquilla [4]. Este coeficiente es función de la composición química del gas de combustión.

Las pérdidas de masa de las boquillas evaluadas en el capítulo anterior se explican en este capítulo con un modelo que se centra en las características físico químicas y de flujo de los gases de combustión. El objetivo es explicar la pérdida de masa de las boquillas causada por los propelentes basados en nitrocelulosa R902 y JA2, que eran con diferencia los más agresivos.

5.2. Desarrollo del modelo

El modelo se basa en el cálculo del coeficiente de transferencia de calor (h) para una mezcla de gases determinada basado en las propiedades químico físicas de la mezcla (densidad, viscosidad y conductividad térmica). Cuanto más alto sea este coeficiente, mayor será la capacidad erosiva o de desgaste del propelente.

Se trata de un modelo semiempírico en el que, dada una curva de presión frente al tiempo obtenida en una cámara de combustión y con la ayuda de las propiedades termodinámicas de cada explosivo, se obtienen los demás datos para poder calcular h .

La transferencia de calor puede producirse de tres formas distintas: por conducción, por convección (natural o forzada) o por radiación. En el caso que nos ocupa se trata de convección forzada.

La ecuación que explica el flujo de calor en un proceso convectivo es:

$$\dot{Q} = h \cdot A \cdot \Delta T \quad (\text{Ec. 2})$$

donde \dot{Q} es el flujo de calor [J/s], h es el coeficiente de transferencia de calor [$\text{W/m}^2\cdot\text{K}$], A es el área de material expuesto (la superficie interior de la boquilla) [m^2] y ΔT es la diferencia de temperatura entre las superficies interior y exterior de la boquilla [K].

El coeficiente de transferencia de calor se calcula:

$$h = \frac{Nu \cdot \kappa}{d} \quad (\text{Ec. 3})$$

donde Nu es el número de Nusselt (adimensional), κ es la conductividad térmica de la mezcla de gases [$\text{W/m}\cdot\text{K}$] y d es la longitud característica de la boquilla [m].

El valor de Nu , que mide la relación entre la transferencia de calor por convección y la transferencia de calor si ésta ocurriese por conducción, para un flujo altamente turbulento se calcula [126]:

$$Nu = \frac{0,037 \cdot Re^{0,8} \cdot Pr}{1 + 2,443 \cdot Re^{-0,1}(Pr^{2/3} - 1)} \quad (\text{Ec. 4})$$

donde Re es en número de Reynolds y Pr es el número de Prandtl (ambos adimensionales).

El Re es la relación entre las fuerzas inerciales y las fuerzas viscosas en un fluido y se calcula:

$$Re = \frac{\rho \cdot v \cdot d}{\eta} \quad (\text{Ec. 5})$$

donde ρ es la densidad de la mezcla de gases [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], v es la viscosidad cinemática del fluido [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], d es la longitud característica del sistema [m] y η la viscosidad [$\text{Pa}\cdot\text{s}$].

El Pr es el cociente entre la viscosidad cinemática (difusividad de momento) y la difusividad térmica:

$$Pr = \frac{v}{\alpha} = \frac{Cp \cdot \eta}{\kappa} \quad (\text{Ec. 6})$$

donde ν es la viscosidad cinemática [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], α es la difusividad térmica [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$], C_p la capacidad calorífica a presión constante [$\text{J/kg} \cdot \text{K}$], η la viscosidad [$\text{Pa} \cdot \text{s}$] y κ la conductividad térmica [$\text{W/m} \cdot \text{K}$].

La conductividad térmica de la mezcla de gases κ viene dada según el modelo de Chapman-Enskog por la expresión:

$$\kappa = \sum_{i=1}^n \frac{\chi_i \cdot \kappa_i}{\sum_{j=1}^n (\chi_j \cdot \phi_{ij})} \quad (\text{Ec. 7})$$

donde χ_i y κ_i son la fracción molar y la conductividad térmica del componente i respectivamente, mientras que la expresión $\sum_{j=1}^n (\chi_j \cdot \phi_{ij})$ hace referencia a la interacción de los gases de la mezcla entre sí. El parámetro ϕ_{ij} (adimensional) se calcula a partir de las masas moleculares de los gases y sus viscosidades:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j} \right)^{0,5} \cdot \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{0,25} \right]^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right)^{0,5}}} \quad (\text{Ec. 8})$$

Las variables ρ , ν y η y todas las que se calculan a partir de ellas son dependientes de la temperatura. En la cámara de combustión ventilada resulta imposible medirla por lo fugaz del proceso, apenas unos milisegundos, por lo que es necesario calcularla. Para ello se parte del Primer Principio de la Termodinámica y de una temperatura inicial obtenida a partir de la Ley de Gases Ideales y se calcula un ΔT para cada intervalo de tiempo en el que la explosión tiene lugar. Este aumento de temperatura se debe a la energía química del propelente. Este incremento de temperatura, hay que recalcularlo para tener en cuenta la expansión o compresión que ocurre en el sistema en función de la cantidad de gas que se produce durante la combustión y la cantidad que sale por la boquilla. En el modelo no se tiene en cuenta un aumento del diámetro de la boquilla.

La energía E del sistema se expresa:

$$E = Q + W \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde W es el trabajo y Q el calor.

En la cámara de combustión W es cero, el calor es el calor de combustión y la energía es la entalpía de la reacción de combustión H , con lo que

$$E = Q = H \quad (\text{Ec. 10})$$

Ahora bien,

$$H = C_p \cdot m \cdot T \quad (\text{Ec. 11})$$

Donde m es la masa de gas [kg]. Aplicando derivadas parciales con respecto del tiempo y despejando la variación de la temperatura queda,

$$\Delta T(\text{comb}) = \frac{\Delta m(\text{exp}) \cdot Q_{\text{exp}} - C_p \cdot (\Delta m(\text{exp}) - \Delta m(\text{saliente}))}{C_p \cdot m(\text{gas}) \cdot T} \quad (\text{Ec. 12})$$

Donde el término Q_{exp} es el calor producido por la combustión de explosivo [$\text{J} \cdot \text{Kg}^{-1}$], $\Delta m(\text{exp})$ es la cantidad de explosivo quemado en el intervalo de tiempo t [Kg], $\Delta m(\text{saliente})$ es la masa de gas que sale del sistema en el intervalo de tiempo t [Kg] y $m(\text{gas})$ es la cantidad de gas en el sistema [Kg]. Este ΔT requiere saber la cantidad de propelente que se quema durante ese mismo intervalo y la consiguiente cantidad de gases que se generan. La cantidad de gas liberado durante la quema del propelente depende de velocidad de quemado (R) del mismo. Esta viene determinada por la geometría de los granos de propelente, por la presión en la cámara y por los parámetros α y β de la ecuación de Nobel-Abel:

$$R = \alpha \cdot \left(\frac{P}{P_0} \right)^\beta \quad (\text{Ec. 13})$$

Pero para calcular correctamente la temperatura hay que tener en cuenta que nos encontramos en un sistema abierto en el que hay un flujo de masa saliente. En este caso, la temperatura a cada instante para gases ideales viene dada por [127]:

$$T^* = T_2 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \quad (\text{Ec. 14})$$

Siendo T^* la temperatura final [K], T_2 la temperatura calculada sumando el resultado de la (Ec. 12) a la temperatura inicial [K], P_2 y P_1 la presión en Pa para el instante 2 y 1, respectivamente, y siendo κ la relación entre C_p y C_v . Con las curvas de presión y los datos termodinámicos y físicos del propelente se puede por tanto calcular la temperatura y el resto de variables necesarias para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor.

Los datos termodinámicos de los propelentes utilizados están en el Apéndice: Propelentes y se obtuvieron usando el software ICT-Thermodynamic-Code ®.

En el modelo se considera que la composición de los gases de combustión se mantiene constante durante el disparo. La presencia de partículas sólidas puede afectar a la turbulencia del flujo de gases [128] y, por lo tanto, al número de Reynolds, aunque en este estudio este factor no se tuvo en cuenta.

5.3. Resultados

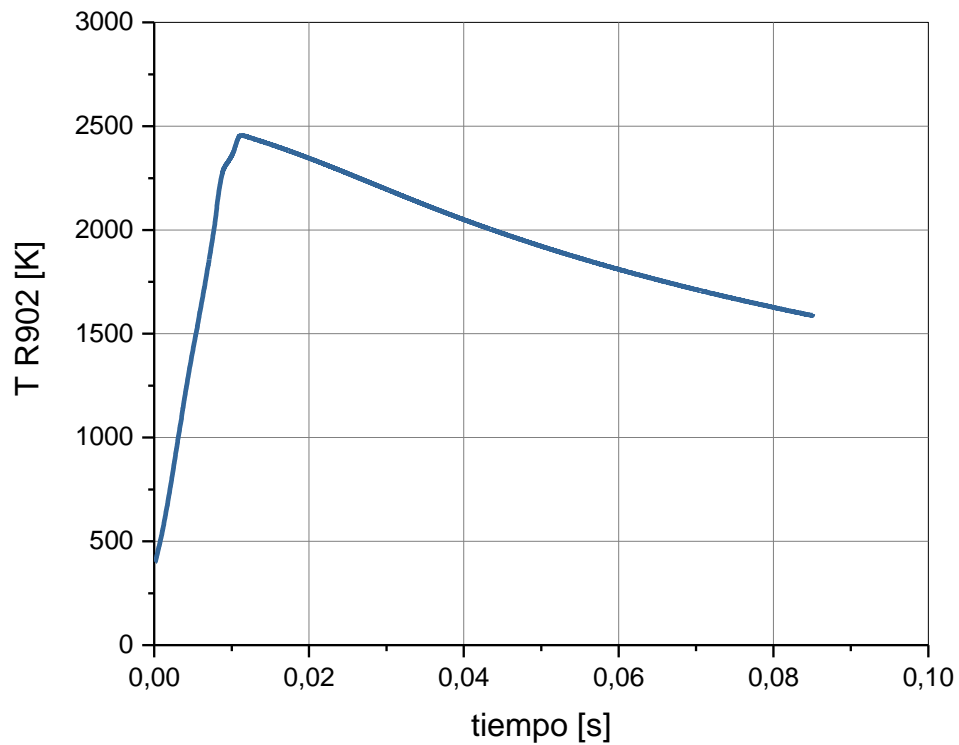


Figura 75: Temperatura de los gases de combustión del propelente de nitrocelulosa R902.

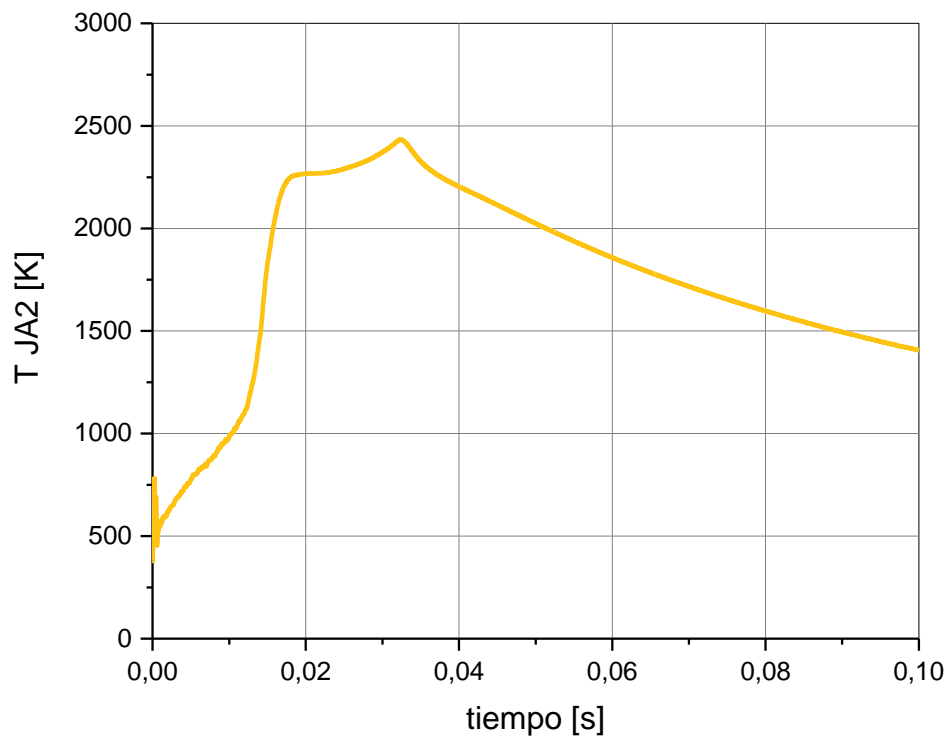


Figura 76: Temperatura de los gases de combustión del propelente de nitrocelulosa y nitroglicerina JA2.

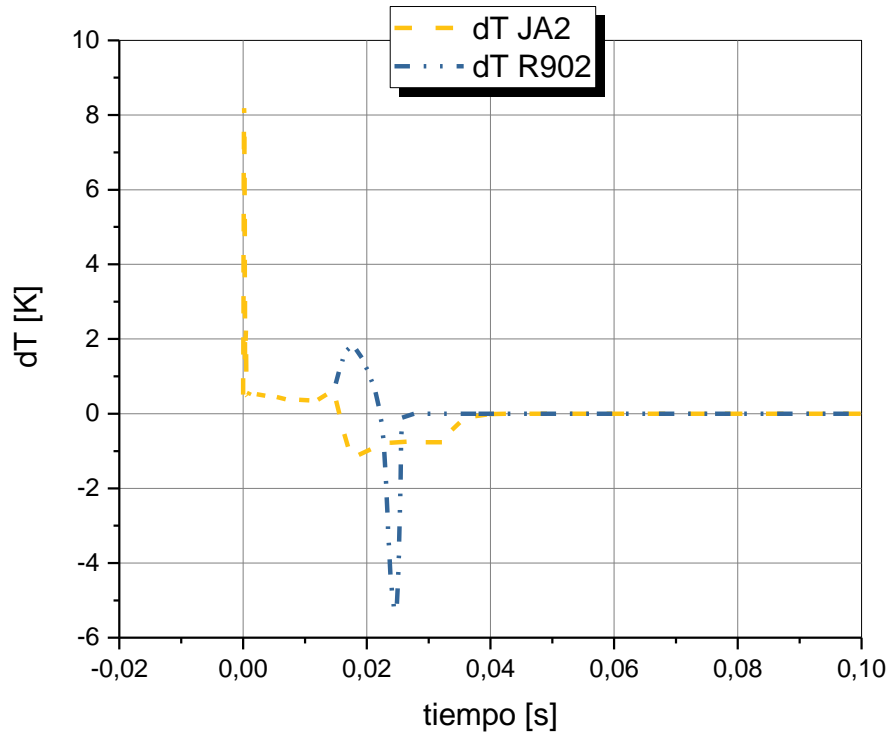


Figura 77: Incremento de la temperatura por la combustión de cada propelente frente al tiempo.

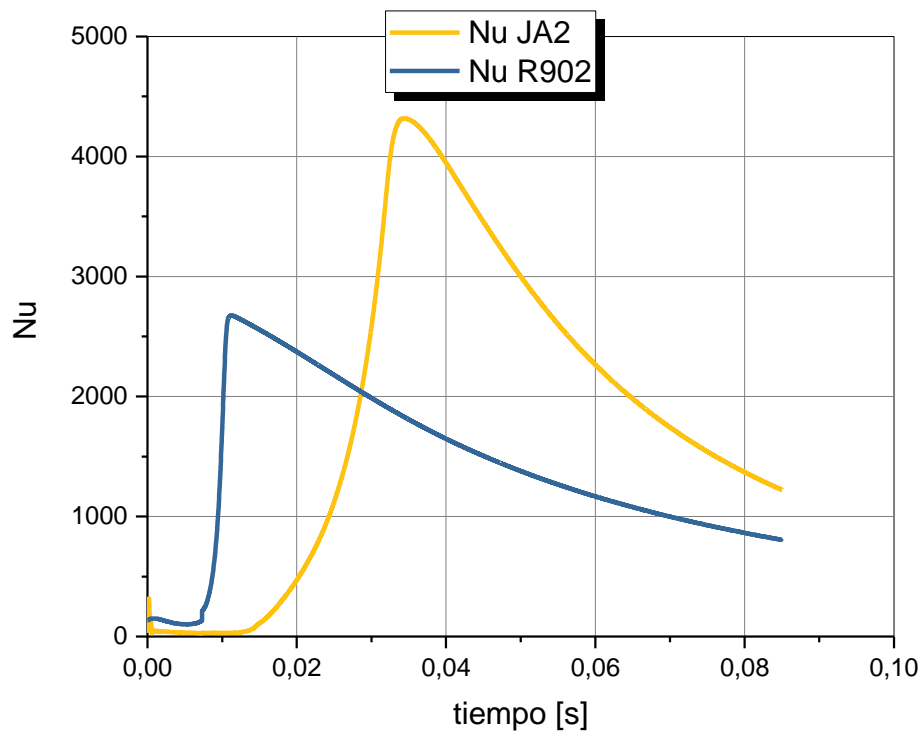


Figura 78: Número de Nusselt para los gases de combustión de los dos propelentes basados en nitrocelulosa.

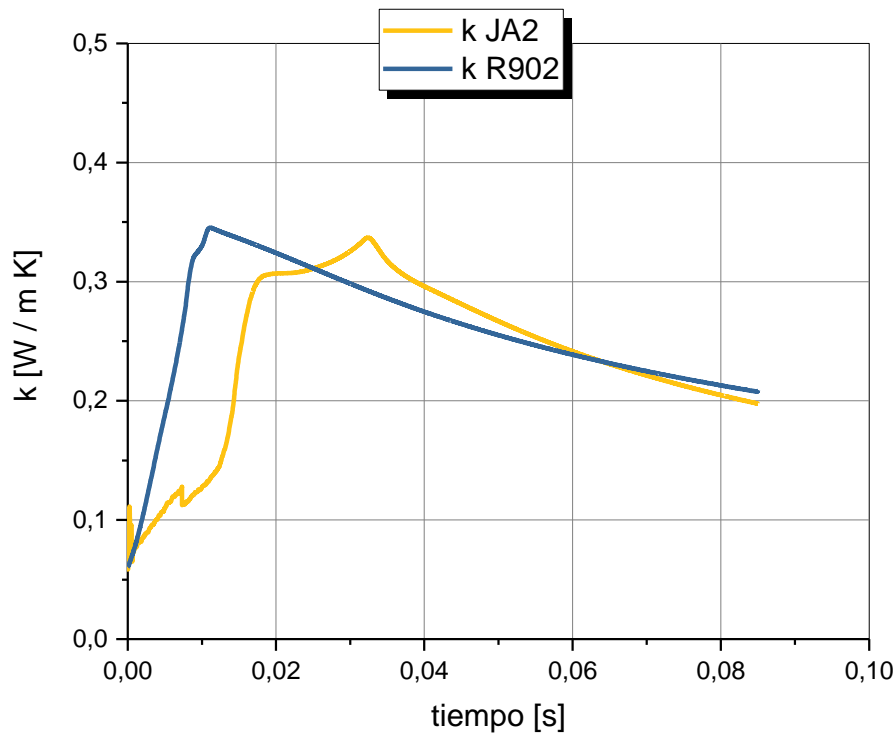


Figura 79: Conductividad térmica de los gases de combustión de los propelentes basados en nitrocelulosa R902 y JA2.

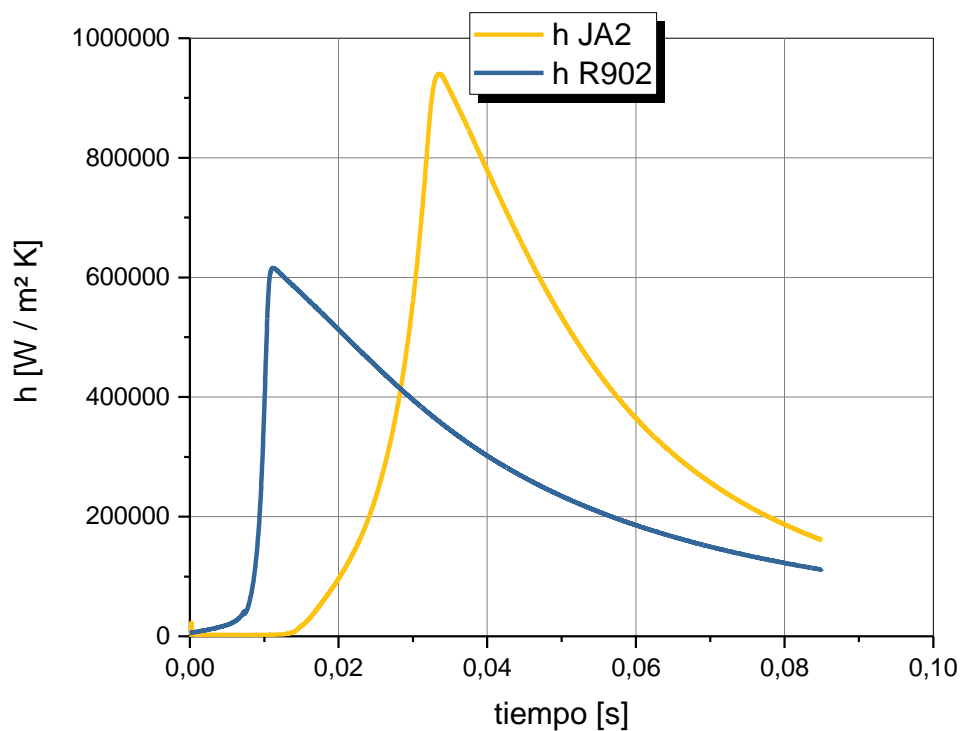


Figura 80: Coeficientes de transferencia de calor para el propelente de nitrocelulosa, R902, y para el propelente de nitrocelulosa y nitroglicerina, JA2.

5.4. Discusión

La temperatura de los gases de combustión de los propelentes R902 y JA2 se observan en la Figura 75 y la Figura 76. La temperatura máxima en ambos casos ronda los 2500 K, aunque las formas de las curvas difieren entre sí. Esta divergencia es fruto de las características de quemado de los propelentes, que al ser de distinto tamaño y morfología, reaccionan de forma distinta. Esta cinética de reacción explica también la diferencia en el tiempo para ambas gráficas. Cabe destacar a su vez lo similares que eran las curvas de presión frente al tiempo registradas en la cámara de combustión (Figura 32).

La temperatura es tratada como la variable más importante a la hora de evaluar el desgaste causado por un propelente [24] y la disminución de la temperatura se marca como objetivo para reducir el desgaste en cañones [129]. Existen discrepancias, por ejemplo, la erosividad de los propelentes de municiones tipo LOVA (del inglés «Low Vulnerability Ammunition») es mayor que la de propelentes convencionales a pesar de que la temperatura alcanzada por los gases de combustión en los primeros es menor [39]. En este caso particular, la mayor erosividad a pesar de la menor temperatura de los gases producidos se achaca a la presencia de ciclotrimetilentrinitramina (RDX), cuya combustión produce una mayor proporción de monóxido de carbono [39], esto es, una atmósfera con una fracción molar de gases distinta. Pese a lo similares que son las temperaturas en la cámara de combustión (Figura 75 y Figura 76), cabe destacar las diferencias en pérdida de masa de las boquillas en los experimentos descritos en el capítulo 4. Los dos propelentes disparados liberan distinta proporción de gases de combustión (Tabla 11) y es en estas diferencias en las que se basa el modelo presentado en este capítulo.

En la Figura 77 se representa el incremento de la temperatura a lo largo del tiempo para las dos mezclas de gases causadas por la combustión del propelente. Ambas curvas toman el valor de cero cuando ya no queda más propelente que quemar. Aunque este incremento de temperatura sea negativo en algunos puntos, la temperatura global aumenta debido a la compresión de los gases en la cámara de combustión. Cuando los gases se forman durante la reacción química, éstos absorben calor del medio hasta alcanzar la temperatura del mismo. Cuando la temperatura en la cámara de combustión y la producción de gas son muy altas, los nuevos gases formados requieren mucha energía para alcanzar la temperatura del medio, con lo que el incremento de temperatura disminuye.

Los cálculos para el número de Nusselt (Figura 78) muestran curvas similares entre sí en la forma, pero con valores superiores para el propelente JA2. El número de Nusselt depende del número de Prandtl (Ec. 4), que a su vez depende de la capacidad calorífica (Ec. 6), que para gases ideales es función de la temperatura y de la composición de los gases. Estas diferencias en la composición de los gases, aunque pequeñas, no son despreciables en el cálculo del número de Prandtl y, por tanto, afectan también al valor del número de Nusselt.

La conductividad térmica de ambos gases de combustión es parecida (Figura 79). La composición química de los gases también afecta a su valor (Ec. 7) y (Ec. 8), aunque no de forma tan determinante como en la capacidad calorífica.

Tal y como se observa en los resultados de la Figura 80, la composición química de los gases de combustión afecta a la transferencia de calor. Hay estudios que relacionan la erosividad de un propelente con los gases de combustión que dichas sustancias liberan [15] [59]. Lawton [15] escribe una ecuación de desgaste en función de la fracción molar de las moléculas que componen los gases de combustión multiplicada por un coeficiente de erosividad para cada molécula. De entre todas las especies producidas por la quema del propelente, determina que el hidrógeno es la especie más erosiva, mientras que el nitrógeno es la menos erosiva. Kimura [59] y Hordijk [63] observan que la menor erosividad de propelentes basados en RDX se produce si la concentración de hidrógeno en la mezcla es del 13%. Al mismo tiempo, relaciona los coeficientes de la ecuación de desgaste de Lawton con la masa molecular de cada especie, recordando que cuanto menor sea la masa molecular de una gas, mayor será la transferencia de calor. La erosividad del hidrógeno se debe por tanto a su mayor capacidad con respecto a otros gases para transferir energía térmica [55].

Existe otra posibilidad para explicar la mayor pérdida de masa en las boquillas que se utilizaron al detonar JA2: la cantidad de radicales libres y especies monoatómicas en la mezcla de gases de combustión (Tabla 11). En principio, la disociación de especies moleculares de gases de combustión está desfavorecida a alta presión y favorecida a alta temperatura, pero estas especies se forman por la descomposición del propelente, más que por la disociación de moléculas gaseosas. Al menos un estudio previo [130] resalta la importancia de los radicales libres producidos durante la combustión del propelente y los efectos que estas especies tienen en el acero. La hipótesis manejada es que un disparo es un proceso tan extraordinariamente rápido, que el acero del cañón estaría expuesto entre 10 y 20 segundos a la atmósfera corrosiva en toda su vida útil. Las especies moleculares no reaccionan tan rápido, pero las radicalarias sí. En los resultados se aprecia que el propelente que más radicales produce, el JA2, es el más erosivo. Los radicales pueden actuar, bien reaccionando con el acero, o bien reaccionando entre ellos, para dar especies moleculares en un proceso catalizado por el metal y donde éste actúa de sumidero de calor. Los aditivos en el propelente podrían bloquear o envenenar los sitios de catálisis del metal y reducir por tanto la erosividad de los gases de combustión.

En el caso de que se produjesen reacciones químicas, la presencia de otras sustancias como dióxido de azufre o amoníaco en los gases de combustión, aun en pequeñas concentraciones, podrían catalizar distintas reacciones y aumentar considerablemente el desgaste del acero [49]. Los resultados del capítulo 4 descartan la presencia de reacciones químicas entre el gas y el metal en la cámara de combustión, por lo que la presencia de otros gases no se tuvo en cuenta a la hora de la modelización del coeficiente de transferencia de calor en el sistema.

La transferencia de calor desde los gases al acero es ultrarrápida. Dada la velocidad de calentamiento, el proceso que más se puede asemejar a un disparo desde el punto de vista de transferencia de calor rápida desde el exterior al material es el calentamiento por láser. Existen estudios que hacen uso del láser para simular los efectos de un disparo [29] [57] [68] [69] [70].

Los valores del coeficiente de transferencia de calor para los gases de combustión del propelente JA2 son superiores a los del propelente R902 (Figura 80), con lo que la transferencia de calor de los gases al acero es más efectiva en el caso del JA2 y el propelente es capaz de fundir más cantidad de metal, tal y como se ha observado en los resultados del capítulo 4.

5.5. Conclusiones

El desarrollo de un modelo semi empírico para el cálculo del coeficiente de transferencia de calor de los gases de combustión de un propelente a partir de las curvas de presión frente al tiempo registradas en una cámara de combustión ventilada y de las propiedades físico químicas de los gases de combustión es posible.

El coeficiente de transferencia de calor de una mezcla de gases es un factor a tener en cuenta para predecir la agresividad relativa de los gases de combustión producidos durante la quema de un propelente. Cuanto mayor sea el coeficiente de transferencia de calor de los gases de combustión, la transferencia de calor gas-metal será mayor y más agresivo será el propelente.

El propelente de doble base JA2 provoca más pérdida de material por fusión en los experimentos de la cámara de combustión ventilada que el propelente de base simple R902. Esto se debe a que el coeficiente de transferencia de calor de los gases de combustión producidos por la reacción de JA2 es mayor.

6. Conclusiones generales

Conclusiones generales

El tratamiento de aceros de alta resistencia por recocido subcrítico resulta en la obtención de estructuras multifásicas con propiedades mecánicas del mismo orden de magnitud que las obtenidas por tratamientos convencionales. Estos tratamientos suponen un ahorro energético y de tiempo, con el consiguiente beneficio en el análisis del ciclo de vida del producto.

El método estándar en la industria alemana para evaluar la capacidad de desgaste de los propelentes es el de la cámara de combustión ventilada. Este método permite evaluar la erosividad relativa de distintos propelentes, pero ignora las propiedades mecánicas de los materiales estudiados. Las condiciones reproducidas con estos experimentos son aquellas de la región del cañón más cercana a la recámara y de la recámara misma, siempre que el propelente no esté contenido en una vaina o casquillo. En esta región el desgaste es principalmente térmico, produciéndose una pérdida de masa del cañón por fusión de material. El análisis de un cañón reglamentario desvela sin embargo mecanismos de desgaste que se corresponden al desgaste por rozamiento a distintas velocidades relativas entre los sólidos que interaccionan, a saber, el acero del cañón y el proyectil envuelto en cobre.

La modelización de la transferencia de calor de un flujo extremadamente turbulento de gases producidos durante la combustión de un propelente al acero de los cañones es posible. Para ello hay que tener en cuenta las propiedades químico físicas del gas, que permiten el cálculo del coeficiente de conductividad térmica. Esta variable se usa para comparar los distintos gases de combustión y predecir sus efectos erosivos.

7. Investigación y trabajos futuros

Investigación y trabajos futuros

El presente estudio es un trabajo multidisciplinar que asienta las bases de distintas líneas de investigación. Cada una de las vías de investigación aquí seguidas demuestra su utilidad inmediata y su potencial de desarrollo a la vista de los resultados observados y analizados en los capítulos precedentes. Estas líneas de investigación, manteniendo el orden presentado durante el trabajo, serían las de tratamiento de aceros por recocido subcrítico, estudio de erosividad de propelentes y modelización del coeficiente de transferencia de calor de una mezcla de gases.

El novedoso tratamiento de recocido subcrítico en aceros de alta resistencia resulta en materiales con un ciclo de vida claramente más favorable sin merma en la calidad del producto final, además de suponer un ahorro en los costes de producción. Las múltiples ventajas de este tratamiento justifican la investigación y trabajo futuros en este campo. Los siguientes pasos en el desarrollo de este tratamiento serían por un lado continuar con la investigación aplicando el mismo concepto en otros aceros, optimizando los parámetros de tratamiento específicamente para cada material, y por el otro adaptar estos tratamientos a una escala mayor a la escala de laboratorio para su aplicación industrial.

En el estudio de la erosividad de los propelentes, los experimentos en la cámara de combustión ventilada separan exitosamente los efectos térmicos del resto de efectos. Para la profunda comprensión de los fenómenos de desgaste en armas de fuego en su totalidad, es preciso además incorporar el estudio tribológico del sistema. El diseño de una metodología que combine ambos campos ayudaría a entender mejor dicho sistema y aportaría las herramientas necesarias para mejorar el ciclo de vida de los materiales involucrados.

Los resultados de modelización del coeficiente de transferencia de calor junto con las propiedades termodinámicas y balísticas de los explosivos son la base para diseñar un método de predicción de la erosividad de los propelentes. Esta estimación de la erosividad ayudaría al desarrollo de nuevos materiales energéticos, reduciendo el número de experimentos y disminuyendo por tanto los costes y los riesgos que éstos conllevan. Los explosivos se podrían a su vez sintetizar para que a la vez que maximicen las variables de importancia balística, produzcan una mezcla de gases de combustión tal que minimice la transferencia de calor, reduciendo así el desgaste térmico. Tener en cuenta la composición química de los gases de combustión a la hora de diseñar la siguiente generación de materiales energéticos es el camino propuesto. El modelo presentado se puede ampliar y aplicar para encontrar las mezclas de gases óptimas para la reducción de la erosividad de los propelentes.

8. Bibliografía

Bibliografía

- [1] EL PARLAMENTO EUROPEO y EL CONSEJO DE LA UNIÓN EUROPEA, «Reglamento (CE) nº 1907/2006,» Diario Oficial de la Unión Europea, 2007.
- [2] BMUB y BUNDESVERBAND DER DEUTSCHE INDUSTRIE e.V., «Produktbezogene Klimaschutzstrategien. Product Carbon Footprint verstehen und nutzen,» 2010.
- [3] INTERNATIONAL ORGANISATION FOR STANDARIZATION, «ISO/TS 14067 Greenhouse gases, Carbon footprint of products, Requirements and guidelines for quantification and communication,» 2018.
- [4] S. JARAMAZ, D. MICKOVIC y P. ELEK, «Determination of gun propellants erosivity: Experimental and theoretical studies,» *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 34, pp. 760-765, 2010.
- [5] T. MANNING, R. FIELD, K. KLINGAMAN, M. FAIR, J. BOLOGNINI, R. CROWNOVER, C. ADAM, V. PANCHAL, E. ROZUMOV, H. GRAU, P. MATTER, M. BEACHY, C. HOLT y S. SOPOK, «Innovative boron nitride-doped propellants,» *Defence Technology*, vol. 12, pp. 69-80, 2016.
- [6] V. BIRINGUCCIO.en: C.S. SMITH, M.T. GRUNDI (trad.), «The pirotechnia of Vannoccio Biringuccio», Dover, New York, 1990, pp. 419-420.
- [7] P. J. CONROY, C. S. LEVERITT, J. K. HIRVONEN y J. D. DEMAREE, «The Role of Nitrogen in Gun Tube Wear and Erosion,» Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5066, 2006.
- [8] P. VIEILLE, «Étude sur les Phenomenes d'Erosion produits par les Explosifs,» Mem. Poudres Saltpetres, Vol. 11, pp. 157-219, 1901.
- [9] R. GREAVES, H. ABRAMS y S. REES, «The Erosion of Guns,» Journal of Iron and Steel Institute, Vol. 117, pp. 113-117, 1929.
- [10] O. LOEFFLER, G. PHAIR y H. JERABEK, «Metals tested as Erosion Vents Plugs,» NDRC Report Nº A-128, 1943.
- [11] L. NORDHEIM, H. SOODAK y G. NORDHEIM, «Thermal Effects of Propellant Gases in Erosion Vents and in Guns,» NDRC Report Nº A-262, 1944.
- [12] J. WIEGAND, «Erosion in Vent Plugs,» BRL Report Nº 520, Ballistics Research Labs, Aberdeen Proving Grounds, 1945.

- [13] W. URRY, «Effects of Constituents of the Powder Gases on Gun Steel, Hypervelocity Guns and The Controls of Gun Erosion,» J. Burlew, Ch. 14, pp. 291-300, 1946.
- [14] R. EVANS, F. HORN, Z. SAPHIRO y R. WAGNER, «The Chemical Erosion of Steel by Hot Gases under Pressure,» Journal of Physical and Colloid Chemistry, Vol. 51, pp. 1404-1429, 1947.
- [15] B. LAWTON, «Thermo-chemical erosion in gun barrels,» *Wear*, vol. 251, pp. 827-838, 2001.
- [16] A. E. GONZÁLEZ MORALES, Fundamentos de Balística, Madrid: Ministerio de Defensa, 2004.
- [17] B. P. KNEUBUEHL, «Geschosse. Ballistik, Treffsicherheit, Wirkungsweise,» Stocker-Schmid, Dietikon-Zürich, 1998.
- [18] BIN WU, JING ZHENG, QING-TAO TIAN, ZHI-QUIANG ZOU, XIAO-LEI CHEN y KAI-SHUAN ZHANG, «Friction and wear between rotating band and gun barrel during engraving process,» *Wear*, vol. 318, pp. 106-113, 2014.
- [19] K. CHUNG, R. LEE y A. READDY, «Cannon wear and erosion science and technology objective program (STO) 155 mm projectile rotating band/obturation for extended range,» *Technical Report ARMET-TR-15001*, 2015.
- [20] B. WU, L.-H. FANG, X.-L. CHEN, Z.-Q. ZOU, X.-H. YU y G. CHEN, «Fabricating aluminium bronze rotating band for large-caliber projectiles by High Velocity Arc Spraying,» *Journal of Thermal Spray Technology*, vol. 5, nº 23, pp. 447-455, 2013.
- [21] D. F. ALLSOP y J. HOWES, *The effect of different propellants upon the barrel wear rate of medium-calibre cannon*, vol. Vol. 208, Proc. Instn Mech Engrs, 1994, pp. 75-79.
- [22] K. OYLER, N. MEHTA y G. CHENG, «Overview of explosive initiators,» *Technical Report ARMET-TR-15017*, Noviembre 2015.
- [23] G. PONT, «Comunicación personal,» Fraunhofer ICT Annual Conference, 2017.
- [24] W. LANGLOTZ, F. SCHÖTZIG, A. B. WELLM y P. BOTT, «Method for the examination of the erosivity of gun propellants,» Fraunhofer ICT, 48 Internationale Jahrestagung, Karlsruhe, Alemania, 2017.
- [25] Ö. N. (ON), *ÖNORM S1205 Läufe für Handfeuerwaffen. Laufwerkstoffe und Mindestwanddicken für Langwaffen*, Viena: Österreichisches Normungsinstitut

(ON), 2013.

- [26] G. CHIARIELLO, «Rifled Gun Barrel». Italia Patente EP 0 892 238 B1, 09 Julio 1998.
- [27] A. J. CRIADO PORTAL, Estructuras metalográficas de los aceros especiales, Madrid, 2010, pp. 28, 29.
- [28] S. KIRSANOV y A. BABAEV, «Small-Diameter Hard-Alloy bits for Gun Production,» Russian Engineering Research, Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 2013.
- [29] J. F. MOXNES y O. FROYLAND, «Friction Studies Related to Wear of Gun Barrels, FFI/RAPPORT-2005/01919,» Forsvarets Forskningsinstitut, Norwegian Defence Research Establishment, Kjeller, Noruega, 2005.
- [30] G. CADAVID MARTIN, «Análisis de Ciclo de Vida (ACV) del proceso siderúrgico,» Manizales, Colombia, 2014.
- [31] «Life cycle inventory methodology report,» World Steel association, 2017.
- [32] I. O. F. STANDARIZATION, *ISO 14040:2006*, Comité Europeo de Normalización, 2006.
- [33] I. O. F. STANDARIZATION, *ISO 14044:2006*, Comité Europeo de Normalización, 2006.
- [34] «Steel in the circular economy,» World Steel Association, 2015.
- [35] R. CALVO RODES, *Prontuario metalotécnico. Tomo II. Aplicaciones*, Madrid: INTA, 1963.
- [36] U. VIGNESH NAYAK, K. PRANESH RAO, M. ASHWIN PAI y K. NARAYAN PRABHU, «Carbonated aqueous media for quench heat treatment of steels,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 3802-3810, Septiembre 2016.
- [37] G. TOTTEN, H. TENSI y K. LAINER, «Performance of Vegetable Oils as a Cooling Medium in Comparison to a Standard Mineral Oil,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, pp. 409-416, Agosto 1999.
- [38] E. OTERO HUERTA, *Corrosión y Degradación de Materiales*, Madrid: Editorial Síntesis, 2001.
- [39] I. A. JOHNSTON, «Understanding and Predicting Gun Barrel Erosion,» Weapons Systems Division, Defence Science and Technology Organisation (DSTO), Edinburgh, Australia, 2005.

- [40] C. ANDRADE, B. CUNNINGHAM, H. NAGAMATSU y D. MESSITT, «The cannon-projectile blow-by flow field,» *Technical Report ARCCB-TR-98017*, 1998.
- [41] D. M. TURLEY, G. CUMMING, A. GUNNER y I. McDERMOTT, «A Metallurgical Study of Erosive Wear in a 105 mm Tank Gun Barrel,» *Wear*, vol. 176, pp. 9-17, 1994.
- [42] C. TREVISIOL, A. JOURANI y S. BOUVIER, «Effect of martensite volume fraction and abrasive particles size on friction and wear behaviour of a low alloy steel,» *Tribology International*, vol. 113, pp. 411-425, 2017.
- [43] O. GÓMEZ MARTÍ, «Búsqueda de soluciones de aplicación directa a la industria para programas de mantenimiento preventivo de vehículos industriales, basada en la detección de desgaste por examen y análisis de partículas en suspensión en lubricantes,» UCM, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Madrid, 1997.
- [44] J. KÜPFERLE, A. RÖTTGER y T. WERNER, «Excavation tool concepts for TBMs - Understanding the material-dependent response to abrasive wear,» *Tunnelling and Underground Space Technology*, vol. 68, pp. 22-31, 2017.
- [45] S. HERNANDEZ, J. HARDELL, H. WINKELMANN, M. RODRIGUEZ RIPOLL y B. PRAKASH, «Influence of temperature on abrasive wear of boron steel and hot forming tool steels,» *Wear*, Vols. %1 de %2338-339, pp. 27-35, 2015.
- [46] G. VIGILANTE, E. TROIANO y C. MOSSEY, «Liquid Metal Embrittlement of ASTM A723 Gun Steel by Indium and Gallium,» *Technical Report ARCCB-TR-99011*, Junio 1999.
- [47] D. KOLMAN, «Liquid Metal Embrittlement,» *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection, Vol 13A, ASM Handbook*, pp. 381-392, 2003.
- [48] A. ALKIDAS, S. MORRIS y M. SUMMERFIELD, «Erosive Effects of High-Pressure Combustion Gases on Steel Alloys,» *J. Spacecraft*, vol. Vol. 13, nº No. 8, pp. 461-465, 1976.
- [49] A. ALKIDAS, C. CHRISTOE, L. CAVENY y M. SUMMERFIELD, Erosive Effects of High Pressure and High Temperatures Gases on Steel, Aerospace and Mechanical Sciences Department, Princeton University, Princeton, N. J.: *Journal of Engineering Materials and Technology*, 99/3, pp. 239-243, 1977.
- [50] A. BRACUTI y R. FIELD, «Wear Reducing Additives,» 2002.
- [51] H. S. MUKUNDA y P. J. PAUL, «Universal Behaviour in Erosive Burning of Solid

- Propellants,» *Combustion and Flame*, vol. 109, pp. 224-236, 1997.
- [52] P. CONROY, P. WEINACHT y M. NUSCA, «An investigation of the erosion physics/mechanisms of current army systems (point studies),» 1999.
- [53] A. BRACUTI, L. BOTTEI, J. LANNON y L. CAVENY, «Evaluation of propellant erosivity with vented erosion apparatus,» Marzo 1981.
- [54] CHAUNJUNG DING, NING LIU y XIANGYAN ZHANG, «A mesh generation method for worn gun barrel and its application in projectile-barrel interaction analysis,» *Finite Elements in Analysis and Design*, vol. 124, pp. 22-32, 2017.
- [55] J.-i. KIMURA, «Hydrogen Gas Erosion of High-Energy LOVA Propellants,» *16th International Symposium on Ballistics*, 1996.
- [56] B. WU, «Barrel Cooling: a Key Technology for Improving Gun Performance,» *Journal of Battlefield Technology*, vol. Vol. 8, nº No. 3, 2005.
- [57] P. COTE, M. TODARO, G. KENDALL y M. WITHERELL, «Gun bore erosion mechanisms revisited with laser pulse heating,» *Surface and Coatings Technology*, Vols. %1 de %2163-164, pp. 478-483, 2003.
- [58] H. ARISAWA y J. KIMURA, «Appplicability of the Hydrogen Gas Erosion Theory to Conventional Gun Propellants,» 2001.
- [59] J.-i. KIMURA, «Minimal Erosive and High-Energy LOVA Gun Propellant Using a Desensitized Nitrocellulose (CAN) as the Binder,» *17th International Symposium on Ballistics*, 1998.
- [60] F. SEILER, K. ZIMEERMANN y V. SCHLETT, «Erosion inside a 20 mm gun barrel for pressures up to 5000 bar,» *International Symposium on Ballistics*, 1989.
- [61] A. JUHASZ y G. LUSHINGTON, «Product compositions and potential erosion chemistries of solid gun propellants,» *Joint Propulsion Conference and Exhibit*, 13-15 Julio 1998.
- [62] O. KARABELCHTCHIKOVA, «Fundamentals of mass transfer in gas carburizing,» Worcester Polytechnic Intitute, 2007.
- [63] C. HORDIJK, C. VAN DRIEL y M. BAKKER, «Propellants and Propellant Erosivity,» *23rd International Symposium on Ballistics*, 2007.
- [64] R. O. WOLFF, «Gun Erosion Reduction,» 1967.

- [65] F. SEILER, K. ZIMMERMANN y A. PFETTSCHER, «Numerical simulation of a high pressure and high temperature gas flow inside a moving gap compared with heat transfer measurements,» *Proceedings 9th International Conference CMEM 99, Computational Methods and Experimental Measurements*, 27-29 April 1999.
- [66] W. DE ROSSET y J. MONTGOMERY, «Cobalt-base alloy gun barrel study,» *Wear*, pp. 119-123, 2014.
- [67] P. CONROY, «Vented fixture modeling,» Army Research Laboratory, 2003.
- [68] P. COTE, G. KENDALL y M. TODARO, «Laser pulse heating simulation of firing damage on coated gun bore surfaces,» *Technical Report ARCCB-TR-01005*, 11-13 Diciembre 2001.
- [69] P. COTE, G. KENDALL y M. TODARO, «Laser pulse heating of gun bore coatings,» *Technical report ARCCB-TR-01023*, 30 Abril - 4 Mayo 2001.
- [70] J. UNDERWOOD, A. PARKER, G. VIGILANTE y P. COTE, «Thermal damage, cracking and rapid erosion of cannon bore coatings,» *Technical Report ARCCB-TR-03004*, 2003.
- [71] W. NEUMANN y C. STADLER, «Thin-Layer Activation applied to erosive wear,» *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, vol. B45, pp. 126-129, 1990.
- [72] XUEJUN CHEN y YI YOU, «Weight functions for multiple axial cracks in a coated hollow cylinder,» *Arc Appl Mech*, pp. 617-628, 2015.
- [73] A. SENTÜRK, H. ISIK y C. EVCI, «Thermo-mechanically coupled thermal and stress analysis of interior ballistics problem,» *International Journal of Thermal Sciences*, pp. 39-53, 2016.
- [74] K. SHERRICK, «Corrosion and Erosion-Based Materials Selection for the M242 Autocannon Barrel in a Marine Operating Environment,» Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, Connecticut, 2012.
- [75] H. LICHT, S. BRAUN, H. RITTER, A. LICHTENBERGER, M. SCHARF, G. ZETTLER, J. RAUPP y H. PETER, «Waermedaemmschichten in Waffenrohren,» *ISL Bericht*, nº R 115/2000, April 2000.
- [76] K. ZIMMERMANN, F. SEILER y F. SCHEDLBAUER, «Rohrerosion von LOVA_Treibstoffen,» *19. Symposium "Innenballistik der Rohrwaffen"*, 1994.
- [77] B. LAWTON, «Temperature and heat transfer at the commencement of rifling of a

155 mm gun,» 7-11 May 2001.

- [78] NA SUN y ZHENGANG XIAO, «Effects of an organic-inorganic nanocomposite additive on the combustion and erosion performance of high energy propellants containing RDX,» *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 42, pp. 1252-1260, 2017.
- [79] P. CONROY, C. LEVERITT, J. DEMAREE y J. HIRVONEN, «Dynamic process for enhancing the wear resistance of ferrous articles». EEUU Patente US 7,669,358 B1, 19 Marzo 2007.
- [80] P. J. CONROY, P. WEINACHT y M. J. NUSCA, «Erosion Modeling of Cracks and Coatings,» 2000.
- [81] M. AUDINO, «Use of electroplated chromium in gun barrels,» 22-23 May 2006.
- [82] S. SOPOK, «Erosion modeling of vented combustor cannon bore materials,» *Technical report ARCCB-TR-01024*, 2001.
- [83] R. JOHNSON, J. BAILEY y J. GOETZ, «Electro-spark deposited coatings for replacement of chrome plating,» *Contractor Report ARAET-CR-05002*, Junio 2005.
- [84] J. HIRVONEN, J. DEREK DEMAREE, D. MARBLE, P. CONROY, C. LEVERITT, J. MONTGOMERY y A. BUJANDA, «Gun barrel erosion studies using ion beams,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 196, pp. 167-171, 2005.
- [85] C. MULLIGAN, S. SMITH y G. VIGILANTE, «Characterization and comparison of magnetron sputtered and electroplated gun bore coatings,» *Journal of Pressure Vessel Technology*, vol. 128, pp. 240-245, 2006.
- [86] K. LEGG, M. GRAHAM, P. CHANG, F. RASTAGAR, A. GONZALES y B. SARTWELL, «The replacement of electroplating,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 81, pp. 99-105, 1996.
- [87] A. MAJUMDAR y S. SADHUKHAN, «Improvement in properties of Ni-Cr-Mo-V steel through process control,» *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. Vol. 10, nº No. 6, 2016.
- [88] G. SNIEZAK y C. KYRIAKOS, «Method for lining a gun barrel». Europa Patente EP 1 408 299 A2, 14 abril 2004.
- [89] M. GRUJICIC, J. DE LONG y W. DE ROSSET, «The effect of lining segmentation on the reliability of hybrid ceramic/steel gun barrels,» *Materials and Design*, vol. 24, pp. 69-78, 2003.

- [90] R. EMERSON, R. KASTE, R. CARTER, L. BURTON y J. SWAB, «Approaches for the design of ceramic gun barrels,» *Technical Report*, 2006.
- [91] C. MULLIGAN, «Adaptative self-lubricating nanoporous hard coatings,» *Technical Report ARAEW-TR-08007*, 2008.
- [92] B. WU, GANG CHEN y WEI XIA, «Heat transfer in a 155 mm compound gun barrel with full length integral midwall cooling channels,» *Applied Thermal Engineering*, pp. 881-888, 2008.
- [93] W. DE ROSSET y J. MONTGOMERY, «Examination of a wear-reducing muzzle device,» *ARL-TR-6557*, 2013.
- [94] J. LAVOIE, C.-F. PETRE y C. DUBOIS, «Erosivity and Performance of Nitrogen-Rich Propellants,» *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, pp. 879-892, 2018.
- [95] G. MUGAS, L. GARCÍA SÁNCHEZ y A. CRIADO PORTAL, «Obtaining multiphase structure with a subcritical annealing followed by quenching in water/oil DIN CK55 steel,» *International Journal of recent Scientific Research*, Vols. %1 de %2Vol. 6,, nº Issue 9, pp. 6506-6511, September 2015.
- [96] D. MATLOCK, J. SPEER, E. DE MOOR y P. GIBBS, «Recent developments in advanced high strength sheet steels for automotive applications: an overview,» *JESTECH*, vol. 15, nº 1, pp. 1-12, 2012.
- [97] M. KHANI SANIJ, S. GHASEMI BANADKOUKI, A. MASHREGHI y M. MOSHREFIFAR, «The effect of single and double quenching and tempering heat treatments on the microstructure and mechanical properties of AISI 4140 steel,» *Materials and Design*, vol. 42, pp. 339-346, 2012.
- [98] J. FENG, T. FRANKENBACH y M. WETTLAUFER, «Strengthening 42CrMo4 steel by isothermal transformation below martensite start temperature,» *Materials Science and Engineering*, vol. A , nº 683, pp. 110-115, 2017.
- [99] J. KANG, F. ZHANG, X. YANG, B. LV y K. WU, «Effect of tempering on the microstructure and mechanical properties of a medium carbon bainitic steel,» *Materials Science and Engineering*, vol. A, nº 686, pp. 150-159, 2017.
- [100] J. DA CRUZ JUNIOR y D. BRANDAO SANTOS, «Effect of tempering temperature on isothermal decomposition product formed below Ms,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 2, nº (2), pp. 93-99, 2013.
- [101] F. CASTRO CERDA, I. SABIROV, C. GOULAS, J. SIETSMA, A. MONSALVE y R. PETROV, «Austenite formation in 0.2% and 0.45% steels under conventional and

- ultrafast heating,» *Materials and Design*, vol. 116, pp. 448-460, 2017.
- [102] D. KAISER, B. DE GRAAF, A. JUNG, S. DIETRICH y V. SCHULZE, «A dilatometric study on the influence of compressive stresses on the tempering of martensitic AISI 4140 steel - Evidence of transformation induced plasticity during cementite precipitation,» *Materials Science and Engineering*, vol. A, nº 705, pp. 114-121, 2017.
- [103] J. KUSINSKI, S. KAC, A. KOPIA, A. RADZISZEWSKA, M. ROZMUS-GÓRNIKOWSKA, B. MAJOR, J. MARCZAK y A. LISIECKI, «Laser modification of the materials surface layer - a review paper,» *Bulletin of the Polish Academy of Sciences*, vol. No. 4, 2012.
- [104] C. WANG, H. DING, M. CAI y B. ROLFE, «Multi-phase microstructure design of a novel high strength TRIP steel through experimental methodology,» *Materials Science and Engineering*, vol. A, nº 610, pp. 436-444, 2014.
- [105] M. ASKARI-PAYKANI, H. REZA SHAHVERDI y R. MIRE SMAEILI, «First and third generations of advanced high-strength steels in a FeCrNiBSi system,» *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 238, pp. 383-394, 2016.
- [106] YESEN LU, ZHIWU ZHU, DINGYUAN LI y QIJUN XIE, «Constitutive model of 42CrMo steel under a wide range of strain rates based on crystal plasticity theory,» *Materials Science and Engineering*, vol. A, nº 679, pp. 215-222, 2017.
- [107] D. CHAOUCH, S. GUESSASMA y A. SADOK, «Finite element simulation coupled to optimisation stochastic process to assess the effect of heat treatment on the mechanical properties of 42CrMo4 steel,» *Materials and Design*, vol. 34, pp. 679-684, 2012.
- [108] R. KREETHI, A. MONDAL y K. DUTTA, «Ratcheting fatigue behaviour of 42CrMo4 steel under different heat treatment conditions,» *Materials Science and Engineering*, vol. A, nº 679, pp. 66-74, 2017.
- [109] C. WEGST y M. WEGST, «Stahlschlüssel,» 2007.
- [110] R. FARRARA, «Comparison of isothermal salt quench and oil quench plus temper of 4XXX low alloy steels,» *Technical Report ARCCB-TR-96005*, 1996.
- [111] N. OJALA, K. VALTONEN, V. HEINO, M. KALLIO, J. AALTONEN, P. SIITONEN y V.-T. KUOKKALA, «Effects of composition and microstructure on the abrasive wear performance of quenched wear resistant steels,» *Wear*, vol. 317, pp. 225-232, 2014.

- [112] D. BOING, R. SCHROETER y A. DE OLIVEIRA, «Three-dimensional wear parameters and wear mechanisms in turning hardened steels with PCBN tools,» *Wear*, Vols. %1 de %2398-399, pp. 69-78, 2018.
- [113] M. LINDROOS, K. VALTONEN, A. KEMPPAINEN, A. LAUKKANEN, K. HOLMBERG y V. KUAKKALA, «Wear behavior and work hardening of high strength steels in high stress abrasion.,» *Wear*, vol. 322, nº 323, pp. 32-40, 2015.
- [114] OTAN, «NATO/PFP Unclassified Section 16 - 1 Barrel Erosion Test Procedure,» OTAN, 2013.
- [115] H. MAAG y G. KLINGENBERG, «Gun propulsion concepts. Part II: Solid and liquid propellants,» *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, pp. 1-7, 1996.
- [116] M. BOJINOVIC, N. MOLE y B. STOK, «A computer simulation study of the effects of temperature change rate on austenite kinetics in laser hardening,» *Surface & Coating Technology*, nº 273, pp. 60-76, 2015.
- [117] T. MIOKOVIC, V. SCHULZE, O. VÖHRINGER y D. LÖHE, «Prediction of phase transformations during laser surface hardening of AISI 4140 including the effects of inhomogeneous austenite formation,» *Materials Science and Engineering* , vol. A, nº 435-436, pp. 547-555, 2006.
- [118] T. MIOKOVIC, V. SCHULZE, D. LÖHE y O. VÖHRINGER, «Influence of heating rate, cooling rate and numbers of pulses on the microstructure of AISI 4140 after short-time-hardening,» *International Journal of Materials and Product Technology* , vol. 24, nº 1-4, pp. 207-223, 2005.
- [119] T. MIOKOVIC, V. SCHULZE, O. VÖHRINGER y D. LÖHE, «Influence of cyclic temperature changes on the microstructure of AISI 4140 after laser surface hardening,» *Acta Materialia*, vol. 55, pp. 589-599, 2007.
- [120] T. MIOKOVIC, J. SCHWARZER, V. SCHULZE, O. VÖHRINGER y D. LÖHE, «Description of short time phase transformations during the heating of steels base on high-rate experimental data,» *J. Phys. IV France*, vol. 120, pp. 591-598, 2004.
- [121] A. ELLERMANN y B. SCHOLTES, «The strength differential effect in different heat treatment conditions of the steels 42CrMo4 and 100Cr6,» *Materials Science and Engineering*, vol. A, nº 620, pp. 262-272, 2015.
- [122] M. VARGA y E. BADISCH, «Temperature and load influence on in-situ formed layers during high temperature abrasion,» *Wear*, Vols. %1 de %2384-385, pp. 114-123, 2017.

- [123] M. VARGA, S. LEROCH, H. ROJACZ y M. RODRÍGUEZ RIPOLL, «Study of wear mechanisms at high temperature scratch test,» *Wear*, Vols. %1 de %2388-389, pp. 112-118, 2017.
- [124] R. MONTGOMERY y F. SAUTTER, «Erosion and its control,» Vols. %1 de %2Technical Report ARLCB-TR-82040, 1982.
- [125] TSUNG-CHIEN CHEN, CHIUN-CHIEN LIU, HORNG-YUAN JANG y PAN-CHIO TUAN, «Inverse estimation of heat flux and temperature in multi-layer gun barrel,» *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, pp. 2060-2068, 2007.
- [126] VDI-GVC, VDI-Wärmeatlas, 11., bearbeitete und erweiterte Auflage, Düsseldorf, Germany: Springer Vieweg, 2013.
- [127] E. HAHNE, Technische Thermodynamik, vol. 3. Auflage, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, 2000, p. 160.
- [128] P. CONROY, «Gun tube heating,» 1991.
- [129] H. PETER, J. RAUPP y F. SEILER, «Zur Problem der Wärmespannungen in Waffenrohren,» 1999.
- [130] G. KRISHAN, A. SCOTT, B. WOOD y D. CUBICCIOTTI, «Effect of transient combustion species on 4340 steel,» 1979.
- [131] N. BAILEY, W. TAN y C. SHIN, «Predictive modeling and experimental results for residual stresses in laser hardening of AISI 4140 steel by a high power diode laser,» *Surface and Coatings Technology*, vol. 203, pp. 2003-2012, 2009.
- [132] M. SHOME, «Effect of heat-input on austenite grain size in the heat-affected zone of HSLA-100 steel,» *Materials Science and Engineering*, Vols. %1 de %2445-446, pp. 454-460, 2007.
- [133] R. HEISER, F. SEILER y K. ZIMMERMANN, «Experimental and theoretical investigation of heat transfer in a gun barrel,» *13th International Symposium on Ballistics*, 1-3 Junio 1992.
- [134] B. BIALOBRZESKA y P. KOSTENCKI, «Abrasive wear characteristics of selected low-alloy boron steels as measured in both field experiments and laboratory tests,» *Wear*, Vols. %1 de %2328-329, pp. 149-159, 2015.
- [135] YANG ZHAO, XUEQI HUANG, BO YU, LIQUING CHEN y XINGHUA LIU, «Influence of boron addition on microstructure and properties of a low-carbon cold rolled enamel steel,» *Procedia Engineering*, vol. 207, pp. 1833-1838, 2017.

- [136] YAXU ZHENG, FUMING WANG, CHANGRONG LI, YONGLIANG LI y JIN CHENG, «Microstructural evolution, coarsening behaviour of precipitates and mechanical properties of boron bearing steel 25CrMoNbB during tempering,» *Materials Acience and Engineering*, vol. A, nº 712, pp. 453-465, 2018.
- [137] F. DIAN MURARI, A. VASCONCELOS DA COSTA E SILVA y R. RIBEIRO DE AVILLES, «Cold-rolled multiphase boron steels: microstructure and mechanical propoerties,» *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 4, nº (2), pp. 191-196, 2015.
- [138] A. BARDELICK, M. WORSWICK y M. WELLS, «The influence of martensite, bainite and ferrite on the as-quenched constitutive response of simultaneously quenched and deformed boron steels - Experiments and model,» *Materials and Design*, vol. 55, pp. 509-525, 2014.
- [139] J. UNDERWOOD y E. TROIANO, «Critical fracture processes in army cannons: a review,» *Technical Report ARCCB-TR-03003*, 2003.
- [140] N. OJALA, K. VALTONEN, A. ANTIKAINEN, A. KEMPPAINEN, J. MINKKINEN, O. OJA y V.-T. KUOKKALA, «Wear performance of quenched wear resistant steels in abrasive slurry erosion,» *Wear*, Vols. %1 de %2354-355, pp. 21-31, 2016.
- [141] A. J. CRIADO PORTAL y L. GARCÍA SÁNCHEZ, *Colour Metallography Steels and Cast iron: Quenching and Cooling Structures*, Madrid: Grupo de Tecnología Mecánica y Arqueometalurgia, Universidad Complutense de Madrid, 2011.
- [142] K. RODRÍGUEZ GALEANO, R. RODRÍGUEZ BARACALDO, A. MESTRA RODRÍGUEZ, J. CABRERA MARRERO y J. OLAYA FLOREZ, «Influence of boron content on the fracture toughness and fatigue crack propagation kinetics of bainitic steels,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, vol. 86, pp. 351-360, 2016.
- [143] K. PAWLAK, B. BIALOBRZESKA y L. KONAT, «The influence of austenizing temperature on prior aunteinite grain size and resistance to abrasion wear of selected low-alloy boron steel,» *Archives of civil and mechanical engineering*, vol. 16, pp. 913-926, 2016.
- [144] H. GRABKE, R. KRAJAK y J. NAVA PAZ, «On the mechanism of catastrophic carburization: "Metal dusting",» *Corrosion Science*, vol. Vol. 35, nº Nos. 5-8, pp. 1141-1150, 1993.
- [145] H. GRABKE, «Carburization, carbide formation, metal dusting, coking,» *Materiali in Tehnologije*, vol. 36, nº 6, pp. 297-305, 2002.
- [146] M. H. KAMDAR y J. D. VENABLES, «Characterization of Bore Surface Layers in Gun Barrels,» 1984.

- [147] V. CRUPI, G. EPASTO, E. GUGLIELMINO y G. RISITANO, «Analysis of temperature and fracture surface of AISI 4140 steel in very high cycle fatigue regime,» *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, nº 80, pp. 22-30, 2015.
- [148] J. PANG, S. LI, Z. WANG y Z. ZHANG, «Relations between fatigue strength and other mechanical properties of metallic materials,» *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures*, vol. 37, pp. 958-976, 2014.
- [149] A. J. CRIADO PORTAL, «Estructuras metalográficas de aleaciones hierro-carbono: aceros al carbono y fundiciones,» Grupo de Tecnología Mecánica y Arqueometalurgia, Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2008.

Apéndice: Propelentes

Los datos termodinámicos de los distintos propelentes se obtuvieron con el software ICT-Thermodynamic-Code ®.

Tabla 11: composición química de los gases liberados durante la combustión de los propelentes en base nitrocelulosa.

Especies químicas	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	N ₂	Otras moléculas	Radicales libres
% molar R902	8,925	46,499	13,857	20,500	10,042	0,101	0,0760
% molar JA2	9,692	45,295	12,70	21,655	10,454	0,088	0,116

Tabla 12: propiedades termodinámicas de los propelentes basados en nitrocelulosa calculadas para una densidad de carga de 0,2.

	Q_{exp} [J / g]	T_{llama} [K]	C_p [J / kg K]	κ	α [m / s] $\times 10^5$	β
R902	3439,3	2760,0	1841,2	1,2491	1,4197	1,35944
JA2	3570,4	2878,7	1840,7	1,2179	2,5385	0,9509

